JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND 426.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1922.

Digitized by Google

Seite

VI. Biltz, Heinrich, und Dorothea Heidrich, 1,3,7,9-Tetramethyl-desoxyharnsäure 290

VII. Derselbe, und Hans Bülow, 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure 299

VIII. Dieselben, 9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin 306

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Fromm, Emil, Disulfide mit benachbarten einfachen und mehrfachen Bindungen. Synthesen von Triazolen und Thiodiazolen 313

Berichtigungen zu der Abhandlung von E. Bamberger (Bd. 424) 346

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

426. Band.

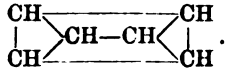
[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen;

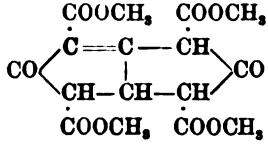
von *G. Schroeter.*

[Erste Abhandlung.]

Vor etlichen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit G. Voßen[1]) eine Untersuchung unternommen, welche das Ziel hatte, ein Kohlenstoffsystem aufzubauen, das der bekannten Ladenburgschen Prismenformel für Benzol (I) entsprach:



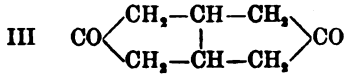
Einer der Pläne, welche zu diesem Ziel führen sollten, begann mit der Kondensation von Chloral mit Malonsäuremethylester. Über ausgezeichnet krystallisierende, in quantitativer Ausbeute entstehende Zwischenprodukte gelangten wir aber infolge einer Ablenkung der erwarteten Reaktionsfolge zu schön roten Krystallen eines Natriumsalzes einer Ringsubstanz, die sich als Bicyclooctendiontetracarbonsäureester (Formel II)



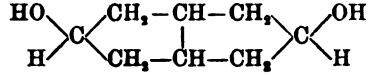
[1]) Inauguraldissertation, Bonn 1910.

Digitized by Google

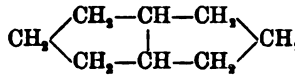
erwies. Durch Reduktion und Ketonspaltung wurde daraus das gleichfalls wohlkrystallisierende Bicyclooctandion (Formel III)

III 

erhalten; über den Strukturbeweis dieser Substanzen, welcher auf dem Nachweis isomerer Formen für das diesem Keton ensprechende Glykol (Formel IV)

IV 

beruhte, habe ich im Jahre 1911 gelegentlich der Naturforscherversammlung in Karlsruhe daselbst einen Vortrag gehalten. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure lieferte das Bicyclooctandion den Grundkohlenwasserstoff dieser Substanzreihe des Bicyclo-0,3,3-octan (Formel V)

V 

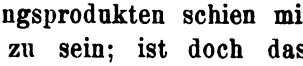
Siedep. 138°, $d_4^{21} = 0{,}8817$, $n_D^{19} = 1{,}46632$, welcher sich diesen Konstanten zufolge als isomer erweist mit einem Bicyclooctan, das Willstätter[1]) durch Umformung des Granatwurzelalkaloids Pseudopelletierin erhalten hat, und für welches Willstätter folgende Konstanten angibt: Siedep. 140°, $d_4^{20} = 0{,}8604$, $n_D^{20} = 1{,}46148$.

Trotz der guten Ausbeuten bei den einzelnen Operationen war die Herstellung der Grundsubstanz dieser Reihe, die ich kurz „Pentalan“ (Formel V) nennen möchte, aus Chloral und Malonsäuremethylester etwas kostspielig, und ich suchte daher nach einem anderen Wege zu ihrer Gewinnung, wobei mir gleichzeitig das ursprüngliche Ziel, Material zur Gewinnung des „Prismenbenzols“ zu finden, immer noch vor Augen war.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1485 (1908).

Digitized by Google

In den hydrierten Naphthalinen und ihren Umwandlungs- bzw. Spaltungsprodukten schien mir ein solches Material gegeben zu sein; ist doch das Dekahydronaphthalin (Formel (VI)

VI 

ein Ringhomologes des oben beschriebenen Bicyclo-0,3,3-octans oder Pentalans.

Diese Überlegungen gaben den Anlaß, die Hydrierung des Naphthalins erneut zu untersuchen. Die Zeitverhältnisse, Deutschlands Blockade und der damit eintretende Mangel an Leucht- und Triebstoffen, an Lösungsmitteln und Schmierölen, sowie an aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Umwandlungsprodukten veranlaßten mich die Methoden der Hydrierung des Naphthalins auch nach der technisch verwertbaren Seite hin ins Auge zu fassen, und es gelang, Verfahren zur Herstellung von Tetrahydronaphthalin (kurz *Tetralin* genannt) und von Dekahydronaphthalin (kurz *Dekalin* genannt) auszuarbeiten, die sich bei ihrer Übertragung auf großen Maßstab bewährt haben.

Nachdem der Kriegszustand aufgehört hat, beabsichtige ich die Resultate meiner letztjährigen Untersuchungen auf dem Gebiete der hydrierten Naphthaline und ihrer Umwandlungsprodukte in aufeinander folgenden Abhandlungen der Öffentlichkeit zu übergeben; ein großer Teil der dabei zu beschreibenden Verfahren ist patentrechtlich geschützt oder zum Patent angemeldet.

Zunächst sei mir gestattet, einen geschichtlichen Überblick über die zahlreichen, in den letzten etwa 50 Jahren ausgeführten Versuche der Hydrierung von Naphthalin zu geben. Sie können in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Jodwasserstoffreduktionen, 2. Natriumreduktionen, 3. katalytische Reduktionen.

Digitized by Google

1. Jodwasserstoffreduktionen.

Berthelot[1]) hat im Jahre 1868 zuerst durch Erhitzen von Naphthalin mit bei 0° gesättigter HJ-Säure auf 280° ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch erhalten und daraus 2 Fraktionen isoliert, denen er die Formeln $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$ erteilte. Wreden[2]), der im Jahre 1877 den Berthelotschen Versuch wiederholte, erhielt dabei ein Kohlenwasserstoffgemisch vom Siedep. 50 bis 300°, aus dem er einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ herausfraktionierte, diesen benannte er Hexahydrocymol. Baeyer[3]) hat im Jahre 1870 durch Erhitzen von Naphthalin mit Phosphoniumjodid auf 170—190° einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{12}$ vom Siedep. 201° erhalten. Eingehender hat Gräbe[4]) im Jahre 1872 das Problem behandelt; aus destillierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240—250° erhielt er gleichfalls einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, Siedep. 205°, spez. Gew. 0,981 bei 12,5°, Naphthalintetrahydrür benannt, der sich in eine Sulfosäure $C_{10}H_{11}.SO_3H$ überführen ließ, beim Versuch zur Nitrierung durch Abbau Pikrinsäure und bei der Oxydation mit saurer Permanganatlösung Phthalsäure lieferte. Als Aggrestini[5]) im Jahre 1883 den Gräbeschen Versuch wiederholte, erhielt er dabei Naphthalinhexahydrür $C_{10}H_{14}$. Gräbe und Guye[6]) wiederholten daraufhin die Reduktion und geben an, daß es auf genaue Messung und Innehaltung der Temperatur ankomme; bei 225° erhielten sie wieder das früher beschriebene Tetrahydrür $C_{10}H_{12}$, bei 240—250° das Aggrestinische Hexahydrür $C_{10}H_{14}$, Siedep. 199,5—200°. Wreden[7]), der im Jahre 1876 ähnlich wie Gräbe und Aggrestini,

[1]) Bull. soc. chim. **9**, 288 (1868).
[2]) Diese Annalen **187**, 164 (1887).
[3]) Diese Annalen **155**, 276 (1870).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 678 (1872).
[5]) Gazz. chim. ital. XII, 495 (1883).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 3028 (1883).
[7]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **8**, 149 (1876).

Digitized by Google

aber mit bei 0° gesättigter HJ-Säure und Phosphor, das Naphthalin 36 Stunden lang auf 260° erhitzte, gelangte dabei zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, Siedep. 173 bis 180°, spez. Gew. 0,837 bei 19°, Dekahydronaphthalin genannt. Roß und Leather[1]) wiederholten im Jahre 1912 diesen letzterwähnten Wredenschen Versuch mit der Abänderung, daß sie das Gemisch 4 Tage lang auf 210° erhitzten; sie erhielten dabei gleichfalls einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, Siedep. 170—173°, spez. Gew. 0,8426 bei 15°, $n_D^{15} = 1{,}4486$, den sie gleichfalls für Dekahydronaphthalin halten.

Diese Methoden haben den Übelstand, daß die mit Jodwasserstoffgemisch erhitzten Glasröhren häufig explodieren, auch sind die bei *längerem* Erhitzen auf die *höheren* Temperaturen gewonnenen Kohlenwasserstoffe sicher nicht einfache Wasserstoffanlagerungsprodukte an das Naphthalin, wie aus dem Vergleich mit den später in reinem Zustande hergestellten echten Naphthalinhydrüren hervorgeht; die Umwandlung durch die Jodwasserstoffsäure muß hier eine weitergehende sein. Aschan[2]) nimmt an, daß das Wredensche Dekahydrür entweder Methyl-[0,3,4]-bicyclononan oder Dimethyl-[0,3,3]-bicyclooctan ist, in analoger Weise aus dem wahren Dekahydronaphthalin entstanden wie Methylcyclopentan aus Benzol bzw. Hexahydrobenzol. Ob nicht auch das Aggrestinische Hexahydrür des Naphthalins (s. o.) zu den Umlagerungsprodukten gehört, mag dahingestellt sein. — Jedenfalls eignet sich die HJ-Methode nicht zur Gewinnung größerer Mengen hydrierter Naphthaline.

2. Natriumreduktionen.

Nach der Natriummethode haben zuerst Bamberger und Lodter[3]) im Jahre 1887 aus Naphthalin mit siedendem Athylalkohol und Natrium Δ^2-Dihydronaphthalin

[1]) The Analyst 31, 248 (1912).
[2]) Chemie d. alicycl. Vbdgn. S. 1043, Braunschweig 1905.
[3]) Ber. d d. chem. Ges. 20, 1705 (1887).

Digitized by Google

$C_{10}H_{10}$ hergestellt. Strauß und Lemmel[1]) haben 1913 gezeigt, daß dieses Δ^2-Dihydronaphthalin durch stärkeres Erhitzen mit Natriumäthylat in Δ^1-Dihydronaphthalin umgelagert wird und letzteres sich durch Äthylalkohol und Natrium weiter zu Tetrahydronaphthalin $C_{10}H_{12}$ reduzieren läßt. Dieses Tetrahydronaphthalin hatten schon vordem Bamberger und Kitschelt[2]) im Jahre 1890 in einer Operation aus Naphthalin mit *Amyl*alkohol und Natrium erhalten und als 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin durch Identifizierung mit dem Entamidierungsprodukt von ar. α-Tetrahydronaphthylamin charakterisiert. Die *Elberfelder Farbenfabriken* haben in einer Zusatzpatentanmeldung A. 216620 vom 31. Juli 1916 die Verwendung des teuren Amylalkohols bei dieser Methode zu umgehen versucht, indem sie aus 96 Tln. Naphthalin, in 800 Tln. Solventnaphtha gelöst und mit 140 Tln. Natrium versetzt, bei höherer Temperatur durch Zugabe von 280—300 Tln. Äthylalkohol Tetrahydronaphthalin bereiten. — Durch Einwirkung von Natriumamid auf Naphthalin und Naphthalinderivate hat Sachs[3]) im Jahre 1906 Tetrahydronaphthalin und auf ähnlichem Wege, nämlich durch Einwirkung von Natrium und flüssigem Ammoniak auf Naphthalin, haben neuerdings Lebeau und Picon[4]) diesen Kohlenwasserstoff erhalten.

Die Natriummethoden scheinen nicht weiter als zu *tetra*hydrierten Produkten zu führen, der hohe Natriumverbrauch ist unwirtschaftlich und beim Arbeiten in größerem Maßstabe nicht ungefährlich, zumal annähernd reine Produkte nur mit erheblichem Natriumüberschuß über die theoretisch erforderliche Menge erhalten werden. Die Frage, ob das Gräbesche (mit HJ-Säure gewonnene) und das Bambergersche (mit Na gewonnene) Tetrahydronaphthalin verschiedene Körper sind, wie a. a. O. Bam-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 232, 1051 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1561 (1890).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3013 (1906).
[4]) Compt. rend. **158**, 1514 (1914).

Digitized by Google

berger und auch das Beilsteinsche Handbuch angenommen haben, dürfte zu verneinen sein, wohl aber ist anzunehmen, daß beide Produkte infolge noch nicht vollständiger Reduktion noch verschiedene, ihre Oxydierbarkeit an der Luft erhöhende Verunreinigungen enthalten haben.[1]) — Zur Herstellung größerer Mengen von Hydronaphthalinen eignen sich aus den angegebenen Gründen die Natriummethoden jedenfalls auch nicht.

3. Katalytische Reduktionsmethoden.

Diese Methoden beginnen in der Literatur mit der Angabe von Sabatier und Senderens[2]) im Jahre 1901, daß *dampfförmiges* Naphthalin, mit Wasserstoff bei 200° über reduziertes Nickel geleitet, Tetrahydronaphthalin liefere. Dieses Verfahren ist von Leroux[3]) in den Jahren 1904—1911 näher ausgearbeitet worden, der auch zeigte, daß Nickel, dessen Reduktion bei niederer Temperatur (250°) durchgeführt wird, das Naphthalindampf-Wasserstoffgemisch bei 160° in Dekahydronaphthalin umwandelt. Dieses Dekahydronaphthalin hat andere physikalische Eigenschaften als der Wredensche Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (s. o.), nämlich Siedep. 187—189°, spez. Gew. 0,877 bei 20°, $n_D^{20} = 1{,}4675$. Diese „*Gasreduktionsmethode*", wie man sie nennen kann, vermag zweifellos größere Mengen hydrierter Naphthaline zu liefern als die vorerwähnten Methoden, sie ist aber umständlich, und in einer Apparateneinheit sind die Mengen, welche man an einem Tage erhalten kann, doch ziemlich beschränkt, auch erlahmen die Katalysatoren, welche mit besonderer Sorgfalt hergestellt werden müssen, ziemlich bald in ihrer Wirksamkeit. Die Methode eignet sich daher nicht für dauernden Großbetrieb.

---

[1]) Vgl. hierzu Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1632 (1902); **45**, 1271 (1912); **46**, 240 (1913).

[2]) Compt. rend. **132**, 1237 (1901).

[3]) Compt. rend. **139**, 672 (1904). — Ann. chim. phys. [8] 21, 458 (1911).

Digitized by Google

Geschmolzenes Naphthalin hatte Ipatiew[1]) im Jahre 1907 in Hochdruckapparaten mit Nickeloxyd und Wasserstoff zu Tetrahydronaphthalin und dieses in ähnlicher Weise zu Dekahydronaphthalin reduzieren können; aber praktisch verwendbar schien nach den dortigen Angaben diese Methode noch weniger als die „Gasreduktionsmethode". Denn um 15 g Naphthalin mit Nickeloxyd (Menge nicht näher angegeben) zu Tetrahydronaphthalin zu reduzieren, wird bei einem Maximaldruck von 181 Atmosphären und einer Temperatur von 260° eine Zeit von 24 Stunden gebraucht, und selbst dann ist das resultierende Produkt seinem hohen Siedep. 208—212° zufolge noch nicht reines Tetrahydronaphthalin. Für die weitere Reduktion von 22 g dieses Produktes zu Dekahydronaphthalin werden bei einem Maximaldruck von 178 Atmosphären Wasserstoff und einer Temperatur von 230° 12 Stunden gebraucht. Das sind Verhältnisse, die ein Arbeiten im großen nicht ermöglichen würden.

Gelöstes Naphthalin, welches durch oftmaliges Umkrystallisieren gereinigt war, haben im Jahre 1912 Willstätter, Hatt und King[2]) bei Zusatz von 20 bis 40 Proz. Platinmoor bei gewöhnlicher Temperatur zu Dekahydronaphthalin reduziert; eine Lösung von 50 g Naphthalin in Eisessig braucht zur Perhydrierung 8 Stunden. Tetrahydronaphthalin war nicht entstanden, sondern konnte nur dann erhalten werden, wenn vom Dihydronaphthalin ausgegangen wurde.

In ähnlicher Weise hat im selben Jahr Skita[3]) gearbeitet; aus einer Lösung von 3 g Naphthalin, durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt, in 200 g Eisessig und 50 g Äther wurde mit 0,4 g (13 Proz.) kolloidalem Platin und 0,8 g Gummi arabicum bei Zuleiten von Wasserstoff innerhalb 11 Stunden Dekahydronaphthalin erhalten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1286 (1907).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1474 (1912); **46**, 527 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3592 (1912).

Digitized by Google

Der sehr hohe Platinbedarf, die umständliche Reinigung des Naphthalins durch wiederholtes Umkrystallisieren, die Anwendung großer Mengen Lösungsmittel und die auch hier relativ lange Dauer der Reduktion lassen auch diese letzten Methoden für Herstellung großer Mengen hydrierter Naphthaline ganz ungeeignet erscheinen.

Daß Tetrahydronaphthalin auch im Steinkohlenteer vorkommt, geht aus Angaben von Berthelot[1]), Krämer und Spilker[2]), Boes[3]), der es aus der inden- und cumaronführenden Fraktion durch Sulfurieren und Wasserdampfspaltung der Sulfosäure erhalten hat, sowie von Störmer und Kahlert[4]) hervor. Roß und Leather[5]) glauben im Borneopetroleum Tetra- und Dekahydronaphthalin nachgewiesen zu haben. Da letzteres jedoch in seinen physikalischen Eigenschaften dem Wredenschen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ entsprechen soll (s. o.), kann es hiernach kein Dekahydronaphthalin sein; auch der nur indirekt geführte Nachweis des Tetrahydronaphthalins durch Nitroprodukte ist sehr zweifelhaft.

Wenn zum Schluß der Synthese des Tetrahydronaphthalins [im Gemenge mit Butylbenzol[6])] aus γ-Phenylbutylchlorid mit Aluminiumchlorid, welche v. Braun und Deutsch[7]) ausführten, gedacht wird, dürften die Arbeiten über Naphthalinhydrierung und Gewinnung von Hydronaphthalinen erschöpft sein, wobei freilich von den Umwandlungen der Derivate der Hydronaphthaline in diese im allgemeinen abgesehen worden ist.

Der Überblick über alle diese Arbeiten zeigt, daß keiner der dort eingeschlagenen Wege zu einer

[1]) Ann. chim. phys. [4] **12**, 195 (1867).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 561 (1896).
[3]) Ber. d. d. pharm. Ges. **12**, 222 (1902).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1632 (1902).
[5]) The Analyst **31**, 248 (1912).
[6]) Diese Annalen **407**, 158 Anm. (1915).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1267 (1912).

Digitized by Google

Darstellung hydrierter Naphthaline in dem Umfange, welcher für die vorgesteckten Ziele notwendig war, geeignet ist.[1])

Wohl aber konnte man bei Durchsichtung der Angaben hoffen, auf dem Wege der katalytischen Reduktion nach Überwindung der zu erwartenden Schwierigkeiten und Hindernisse zu einem brauchbaren Resultate zu gelangen. Insbesondere geeignet erschien mir die Reduktion geschmolzenen Naphthalins in Autoklaven unter Wasserstoffdruck mit suspendierten Katalysatoren, weil so den Übelständen, welche bei erhöhter Temperatur infolge der bekannten großen Flüchtigkeit des Naphthalins auftreten konnten, wirksam begegnet wurde.

Schon die ersten Versuche zeigten, daß diese Art der Reduktion bei erheblich niedrigerem Druck, niedrigerer Temperatur und in viel kürzerer Zeit bewirkt werden kann, als nach den Versuchen Ipatiews (s. S. 8) etwa zu erwarten gewesen wäre. Jedoch wurde auch bald festgestellt, daß der Zustand des verwendeten Naphthalins und Wasserstoffs und die Beschaffenheit des Katalysators von wesentlichem Einfluß auf das Gelingen der Reduktion ist. Auch die innige Berührung der Reagentien und damit die Konstruktion der Autoklaven ist für die Hydrierung, namentlich deren Zeitdauer, von Bedeutung.

[1]) Noch im Jahre 1916 sagt daher Franz Fischer [Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 252 (1916); zu der Zeit war freilich schon eine nach meinem Verfahren arbeitende Versuchsanlage in Hakenfelde bei Spandau im Betrieb]: „Daß man durch Hydrierung von Naphthalin flüssige Produkte, z. B. Dihydronaphthalin und Tetrahydronaphthalin, erhalten kann, wenn man Wasserstoff mit geeigneten Katalysatoren einwirken läßt, ist bekannt. Ein gangbarer Weg scheint dies indes nicht zu sein, aus dem Grunde, weil die in Betracht kommenden Katalysatoren durch den unvermeidlichen Schwefelgehalt auch des sogenannten Reinnaphthalins der Technik in kurzer Zeit unbrauchbar werden. Andrerseits ist eine völlige Befreiung des Naphthalins von Schwefel, zwecks Schonung des Katalysators für praktische Zwecke vorerst nicht durchführbar."

Digitized by Google

Als Katalysatoren kamen zunächst die in der Fetthärtung üblichen in Betracht, und es sind mir in der ersten Zeit solche Katalysatoren von den Germania-Ölwerken in Emmerich freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Später habe ich, auch für größere Versuche, selber in geeigneten Drehöfen Katalysatoren von guter Wirksamkeit hergestellt und schließlich geeignete Nickelsalze direkt mit Erfolg verwendet, wobei das Ziel, den Prozentsatz an Katalysatorverbrauch, auf die einzelne Hydrierung berechnet, nach Möglichkeit herunterzusetzen, eine wichtige Rolle spielte.

Das Problem, das rohe Naphthalin in geeigneter, im Großbetrieb verwendbarer Weise zu reinigen, zu „entgiften", wurde gelöst durch Behandlung des geschmolzenen, rohen Naphthalins mit fein verteilten oder leicht schmelzbaren Metallen. Zur Abtrennung von den alsdann gebundenen, schädlichen Verunreinigungen ist die Destillation des Reinigungsgutes unter vermindertem Druck von Bedeutung. Zur Erkennung, ob das Reinigungsgut den gewünschten Zustand erlangt hat, dient als einfachstes und im allgemeinen auch zuverlässiges Mittel die bekannte Prüfung mit konz. Schwefelsäure, die jedoch für den vorliegenden Zweck zu modifizieren war; das sicherste Mittel aber ist eine Probehydrierung.

Als Reaktionsgefäße verwende ich Rührautoklaven für Arbeitsdruck bis 40 Atmosphären, bei denen auf gute Konstruktion der Stopfbuchsen Wert zu legen ist. Die Autoklaven sind mit Vorrichtungen zum Abdestillieren des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck und zum Nachsaugen oder Eindrücken neuer Beschickungen von Naphthalin versehen. In diesen Autoklaven können ohne Öffnung der letzteren oder Erneuerung des Katalysators sehr viele (25—40) Hydrierungen hintereinander ausgeführt werden. Die Hydrierung ist ein exothermischer Prozeß, so daß, namentlich bei gleichzeitiger Verarbeitung größerer Mengen Naphthalin in einer Portion merkliche Temperatursteigerungen eintreten und Wärme-

Digitized by Google

zufuhr daher nur zur Einleitung der Reaktion notwendig ist.[1])

Nach Erreichung der Tetrahydrierung des Naphthalins verlangsamt sich die weitere Wasserstoffaufnahme, so daß dieser Punkt leicht erkennbar ist, im Gegensatz zur Hydrierung des Naphthalins mit Platinmoor nach Willstätter (s. o.), bei der die Tetrahydrostufe nicht festhaltbar zu sein scheint.

Um Tetrahydronaphthalin weiter zu hydrieren, bringt man es zweckmäßig in einen zweiten, mit frischem Katalysator beschickten Autoklaven und bewirkt dort die Reduktion in ähnlicher Weise, wie bei der ersten Stufe. In 4 Stunden kann 1 kg Tetralin bei konstantem H_2-Druck von 12—15 Atmosphären in Dekalin umgewandelt werden.

Das Tetralin, welches auf dem beschriebenen Wege gewonnen wird, ist eine farblose, bei Zimmertemperatur lange Zeit luft- und lichtbeständige Flüssigkeit und ist fast reines Tetrahydronaphthalin, welches nur noch Spuren von Naphthalin, von höher hydrierten und höher molekularen Produkten, sowie gewisse nur durch den Geruch wahrnehmbare Beimengungen enthalten kann, die noch aus dem verwendeten Rohnaphthalin stammen. Diese Beimengungen stören die Verwendung und die meisten Umwandlungen des Tetralins nicht wesentlich.

Will man aus Tetralin völlig reines Tetrahydronaphthalin gewinnen, so sulfuriert man es, zerlegt die freie Sulfosäure mit Wasserdampf[2]) und destilliert das gewonnene Öl unter vermindertem Druck. Herr v. Auwers hatte die Güte, ein so erhaltenes Präparat von reinem Tetrahydronaphthalin spektroskopisch mit den schon früher[3]) von ihm untersuchten, auf anderem Wege hergesteliten Präparaten des Tetrahydronaphthalins von

[1]) Vgl. Leroux, Compt. rend. 151, 382 (1910); Zentralbl. 1910, II, 1059; Roth u. Auwers, diese Annalen 407, 174 (1915).

[2]) Vgl. Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 42, 66 (1884).

[3]) Diese Annalen 407, 160 (1915).

Digitized by Google

Strauß und von Willstätter zu vergleichen und teilt mir freundlichst folgende Tabelle mit:

Darsteller	d_4^{20}	n_D^{20}
Strauß	0,971	1,5429
Willstätter	0,971	1,5442
Schroeter	0,971	1,5434

Die drei Präparate sind also identisch.

Das Dekalin ist gleichfalls eine farblose, luftbeständige Flüssigkeit. Um es von kleinen Mengen etwa unverändertem Tetralin oder dgl. zu trennen, wird es mit kleinen Mengen Schwefelsäure digeriert, von den dadurch verfestigten oder verharzten Beimengungen abgesogen, gewaschen, getrocknet, destilliert. Unter 770 mm Druck liegt sein Siedepunkt bei 189—191°, $d_4^{18} = 0{,}8842$, Erstarrungspunkt (glasig) −125°. Es brennt mit nicht rußender, heller Flamme in Petroleumlampen gebräuchlicher Konstruktion bei sparsamem Ölverbrauch und eignet sich auch als Triebstoff für Motoren. Die Umwandlungen des Dekalins sollen in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Die Übertragung der Methoden zur Darstellung des Tetralins und Dekalins auf großen Maßstab wurde insbesondere von den Herren Dr. v. Gwinner und Dr. Schrauth mit Überwindung großer Schwierigkeiten so durchgearbeitet, daß heute in einem bei Roßlau (Anhalt) an der Elbe gelegenen Werke[1]) die Herstellung dieser Hydrierungsprodukte des Naphthalins im größten Umfange geschieht.

Beschreibung der Versuche.

1. Herstellung des Tetralins.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit *F. Stahl, H. Haehn* und *C. Prigge.*)

In einem etwa 4 Liter fassenden Autoklaven werden 512 g (4 Mol) gereinigtes Naphthalin, aus sog. „Warmpreßgut“ durch Behandlung mit Metallen (s. o.) und

[1]) Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Rodleben bei Roßlau (Anhalt).

Digitized by Google

Vakuumdestillation gewonnen, nebst 15—20 g einer geeigneten nickelhaltigen Verbindung eingebracht. Der Deckel des Autoklaven, welcher ein Rührwerk mit Zahnradantrieb und kühlbarer Stopfbuchse, Thermometerrohr, Manometer, Gaszuleitungsrohr mit Drosselhahn und ein ebenfalls mit Drosselhahn versehenes Ableitungsrohr enthält, wird nach Schmelzen des Naphthalins aufgesetzt und festgeschraubt. Dann wird reiner Wasserstoff (s. o.) bis zu einem Druck von 12—15 Atmosphären eingeblasen. Nach Feststellung der Dichtigkeit der Apparatur wird durch Gas- oder Ölbadbeheizung unter Ingangsetzung des Rührwerkes die Temperatur auf 180—200° gesteigert; bei dieser Temperatur beginnt der bis dahin steigende Druck im Autoklaven zu fallen und zwar mit einer Geschwindigkeit von 60—45 Sekunden pro 1 Atmosphäre. Wenn der Druck auf 8—5 Atmosphären gefallen ist, bläst man wieder auf 12—15 Atmosphären auf usw., bis die Summe der Druckabfälle die erforderliche Absorption von 8 Mol H_2 = 178 Liter (auf 0° und 760 mm reduziert) ergibt. Diesen Punkt erkennt man meistens auch ohne Berechnung der Wasserstoffaufnahme daran, daß die Zeit für den Druckabfall einer Atmosphäre sich auf das Mehrfache der Anfangszahl ($^3/_4$—1 Minute) erhöht. — Man kann daher auch ein zwischen Wasserstoffbombe und Autoklaven eingeschaltetes Reduktionsventil auf konstanten Druck von etwa 10 Atmosphären einstellen und die Wasserstoffabsorptionsgeschwindigkeit nur von Zeit zu Zeit durch Abdrosseln des Autoklaven kontrollieren. Bei herannahendem Ende der Reduktion empfiehlt es sich, nach Abdrosselung der Zuführung des Wasserstoffs diesen im Autoklaven fast völlig absorbieren zu lassen, was natürlich einige Minuten mehr Zeit erfordert, als wenn man die Absorption bei höherem Druck bis zum Ende durchführt. In 1—$1^1/_4$ Stunden ist die Umbildung der angewandten 512 g (4 Mol) Naphthalin in Tetralin bequem durchzuführen, so daß sie sich als Vorlesungsversuch eignet. Nach beendeter Reduktion

Digitized by Google

wird an das Ableitungsrohr des Autoklaven ein Kühler, Vorlage und Vakuumpumpe angeschlossen und unter fortgesetztem, aber verlangsamtem Rühren das gebildete Tetralin unter vermindertem Druck vom Katalysator abdestilliert, Destillationsdauer etwa 25 Minuten. Dann drosselt man, so daß der Autoklav unter Minderdruck bleibt, das Ableitungsrohr wieder ab, taucht dessen Ende in ein Gefäß, z. B. eine Kupferblase, welches mit einer neuen Charge geschmolzenen Naphthalins beschickt ist, saugt dieses durch Öffnen des Drosselhahns in den noch unter Minderdruck stehenden Autoklaven und verfährt wie eingangs. So kann $1^1/_2$—2 Stunden nach Beginn der ersten Reduktion die zweite ihren Anfang nehmen, welche aber, da der Katalysator nun schon volle Wirksamkeit erlangt hat, mit erhöhter Geschwindigkeit vor sich geht. Innerhalb eines Arbeitstages können so mit gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen bequem 2—3 kg Naphthalin hydriert werden. Auch kann jede Hydrierung in irgendeinem Stadium abgebrochen und nach beliebiger Zeit die Serie fortgesetzt werden. Wir haben bei unseren Laboratoriumsversuchen mehrfach Reihen von 25 Hydrierungen ohne Öffnung der Autoklaven und ohne neue Zugabe von Katalysatorsubstanz durchgeführt, ohne damit eine Erschöpfung des Katalysators erreicht zu haben.

Das abdestillierte Tetralin ist wasserhell und klar, falls nicht infolge unvorsichtiger Destillation Spuren von Katalysator mitgerissen sind. Es hat das spezifische Gewicht von 0,974—0,976 bei 20°, den Erstarrungspunkt —27 bis 30°, Siedepunkt 206—208°, Flammpunkt 78°.[1]) Es ist, wie schon oben erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und im Licht lange Zeit beständig. Wenn aber die heißen Dämpfe von wasserfreiem Tetralin mit Luft in Berührung kommen, so bemerkt man immer

[1]) Es ist bemerkenswert, daß der Flammpunkt des Tetralins schon durch Zusatz weniger Prozente Benzol ungemein stark herabgedrückt wird.

Digitized by Google

wieder von neuem die Abscheidung von Wasser; dies ist wahrscheinlich so zu erklären, daß durch den Luftsauerstoff in der Hitze eine Oxydation im hydroaromatischen Kern und darauf Wasserabspaltung unter Bildung von Dihydronaphthalinen stattfindet.

Das Tetralin hat, insbesondere bei gelinder Wärme, ein großes Lösungsvermögen für Fette und Öle, Harze, Schwefel, Naphthalin, Anthracen und viele andere aromatische Kohlenwasserstoffe und andere organische Substanzen, so daß es sich als Krystallisationsmittel in vielen Fällen sehr eignet und unter der Zahl unserer gebräuchlichen Lösungsmittel künftig nicht mehr fehlen darf.

Durch sorgfältige Fraktionierung unter gewöhnlichem und noch besser unter vermindertem Druck gelingt es zwar, die kleinen Verunreinigungen des technischen Tetralins fast vollkommen zu entfernen, um aber absolut reines Tetrahydronaphthalin daraus zu gewinnen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Technisches Tetralin wurde sulfuriert (s. weiter unten) und das bei dem Einrühren der Lösung in Kochsalzlösung fast quantitativ sich abscheidende Natriumsalz durch Umkrystallisieren aus heißer Kochsalzlösung gereinigt. 234 g so gereinigtes Tetralinnatriumsulfonat (1 Mol) wurden mit 130 ccm 72 prozentiger Schwefelsäure gemischt, im Ölbade auf 180—200° erhitzt und durch die Schmelze ein auf eben diese Temperatur überhitzter Dampfstrom geleitet; auf 10 Teile Wasser verdichteten sich in der Vorlage 1 Teil Tetralin, nach der Gleichung

$$C_{10}H_{11}SO_3Na\,(+\,SO_4H_2) + H_2O = C_{10}H_{12} + SO_4NaH$$

gebildet. Ausbeute rund 80 Proz. der Theorie. Das mit Chlorcalcium getrocknete Öl siedete unter 25 mm Druck konstant bei 100—101°, unter 755 mm Druck bei 206,5° (korrigiert, Thermometer von Phys. R.-A. geprüft). Über Dichte und Brechungsindex im Vergleich mit Präparaten

Digitized by Google

nach Willstätter und nach Strauß wurde in der Einleitung (S. 13) bereits berichtet.

Die experimentellen Daten zur Herstellung und zu den Eigenschaften des Dekahydronaphthalins (Dekalins) sollen später in anderem Zusammenhange gegeben werden.

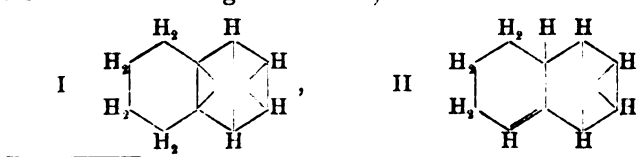
Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen;

von *G. Schroeter.*

[Zweite Abhandlung.]

Über Nitro- und Aminoderivate des Tetralins.

Da das Tetrahydronaphthalin (Tetralin) nach der üblichen Formulierung einen aromatischen Kern enthält, sollte es in seinem Verhalten einem homologen Benzol, etwa dem o-Xylol gleichen. Das ist auch bis zu einem gewissen Grade der Fall; es ist jedoch schon vor einiger Zeit in einer von mir und K. Thomas veröffentlichten Abhandlung „Über das Schicksal des Tetrahydronaphthalins (Tetralins) im Tierkörper“ [1]) darauf aufmerksam gemacht worden, daß das Tetralin unter Verschiebung der Bindungen und H-Atome in Formen von nicht mehr rein aromatischem Charakter reagieren könne. Neben der normalen Tetralinformel I kann z. B. die orthochinoide Formel II in Frage kommen [2]):



---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **101**, 162 (1918); vgl. Pohl u. Ravicz, a. a. O. **104**, S. 95.

[2]) Wenn für Benzol, Naphthalin, Anthracen usw. Formeln mit „potentiellen“ Bindungen angenommen werden, was m. E. unseren

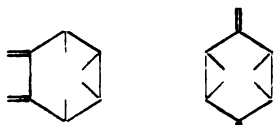
Digitized by Google

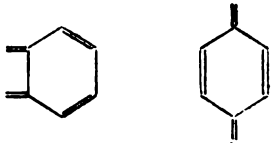
Es wird darauf in den folgenden Abhandlungen noch näher einzugehen sein.

Vielleicht ist diese Neigung zur Desmotropie und die damit verbundene Abweichung vom aromatischen Charakter auch ein Grund dafür, daß frühere [1]) und neuere Versuche zur Nitrierung des Tetrahydronaphthalins Mißerfolg gehabt haben. So äußern sich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung Green und Rowe [2]) über die Nitrierung des Tetrahydronaphthalins folgender Art:

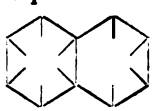
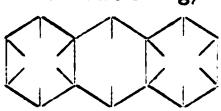
---

derzeitigen Kenntnissen vom aromatischen System am besten entspricht, so dürfte die benzoid-chinoide Desmotropie besser durch die beiden Valenzformeln I für die chinoide Form als durch die üblichen Formeln II wiederzugeben sein, weil Desmotropie oder

I 

II 

Tautomerie, wie kürzlich auch v. Weinberg [Ber. d. d. chem. Ges. 53, 1520 (1920)] andeutet, nicht mit erheblichen Änderungen der Bindungsenergien verknüpft sein darf; eine solche würde aber eintreten, wenn beim Übergang des benzoiden in die chinoide Form *alle* aromatischen in gewöhnliche Olefinbindungen umgewandelt würden. Es müßte freilich mit dem Dogma gebrochen werden, daß potentielle Valenzen in aromatischen Kernen *nur in der 6-Zahl* möglich sind, aber eigentlich verlangen ja schon die polycyclischen Kerne, wie Naphthalin usw., eine solche Abweichung, den Formeln

 , 

entsprechend, und man hat nur um dieser Folgerung auszuweichen, zu einer Teilung der mittleren potentiellen Valenzen und dgl. Zuflucht genommen.

[1]) Vgl. Gräbe, Ber. d. d. chem. Ges. 5, 679 (1872).

[2]) Journ. chem. soc. 113, 957 (1918).

Digitized by Google

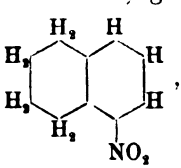
„We have tried to prepare ar-Tetrahydronaphthylamine by the nitration and reduction of tetrahydronaphthalene. Although nitration were carried out under variety of conditions, *in all cases oxydation took place and no nitroderivate was isolated.*"

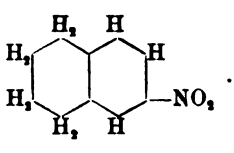
Die genannten englischen Forscher haben aber offenbar die Bedingungen der Nitrierung nicht erschöpft, denn es gelingt sowohl Mono-, als Di- und Trinitroderivate aus Tetralin auch in großem Maßstabe herzustellen; freilich treten bei unvorsichtigem Arbeiten Oxydationswirkungen auf, aber man kann diese vermeiden oder doch sehr beschränken.

Nitrierungen des Tetralins.

Mononitrierung des Tetralins. Wenn zu Tetralin unter starkem Kühlen und Rühren eine Nitriersäure mit einem etwas höheren Wasser- und Schwefelsäuregehalt als sonst üblich ist, oder mit einem Gehalt an Kaliumnitrat so zugefügt wird, daß die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt, so entsteht in 80—90 Proz. Ausbeute ein Gemisch gleicher Teile 1- und 2-Nitrotetralin, nur ein kleiner Teil wird verharzt oder oxydiert, und dieser kann dem Nitrokörpergemisch durch Alkaliausschüttelung entzogen werden.

Das Mononitrokörpergemisch bildet dann ein rotbraunes Öl, welches durch Fraktionieren am besten unter sehr stark vermindertem Druck und Ausfrieren der Fraktionen in *1-Nitrotetralin* (Formel III) und *2-Nitrotetralin* (Formel IV) getrennt werden kann.

III 

IV 

Beide Nitrokörper sind in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch und bequem umkrystallisierbar, 1-Nitrotetralin schmilzt bei 34°, 2-Nitro-

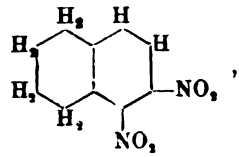
Digitized by Google

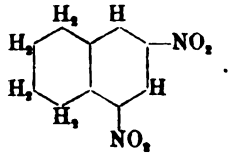
tetralin bei 31,5°, unter 13 mm Druck siedet 1-Nitrotetralin bei 157°, 2-Nitrotetralin bei 169°. Berühren sich zwei Krystalle von 1- und von 2-Nitrotetralin, so verflüssigen sie sich sofort, ein Lehrbeispiel für die Schmelzpunktdepression von Gemischen.

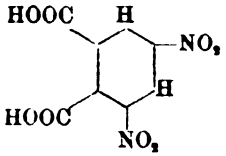
1-Nitrotetralin kann aus dem Gemisch von 1- und 2-Nitrotetralin auch dadurch abgetrennt werden, daß das letztere auf katalytischem Wege leichter zu 2-Aminotetralin reduziert wird, als das erstere, welches demgemäß bei unvollkommener Reduktion größtenteils unverändert bleibt.

Dinitrierung des Tetralins. Trägt man Tetralin in ein gekühltes Nitriergemisch aus 2 Mol. 87 prozentiger Salpetersäure und 4 Mol. konz. Schwefelsäure ein, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung (60 Cal. pro Grammol) ein Gemisch von Dinitrotetralinen $C_{10}H_{10}(NO_2)_2$, welches insbesondere 1,3- und 1,2-Dinitrotetralin enthält. Abfallsäure und Nitrogemisch bleiben hellgelb und das letztere erstarrt schnell. Durch Umkrystallisieren des gewaschenen und getrockneten Gemisches aus Eisessig erhielt man in einer Ausbeute von etwa 60 Proz. der Theorie ein Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin, in schön ausgebildeten Krystallnadeln von konstantem Schmelzpunkt, welches sich durch Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln kaum zerlegen läßt, wohl aber durch Krystallisation aus Schwefelsäure. Man erhält so reines *1,2-Dinitrotetralin* (Formel V), Schmelzpunkt 102—103° und reines *1,3-Dinitrotetralin* (Formel VI), Schmelzpunkt 95°. Die Struktur des letzteren wird dadurch bewiesen, daß es durch Oxydation mit Salpetersäure 3,5-Dinitrophthalsäure (Formel VII) liefert, sowie ferner durch seine partielle Reduktion (katalytisch) zu 1-Nitro-3-aminotetralin (s. Formel XXXIV) bzw. (mittels Zinnchlorür) zu 1-Amino-3-nitrotetralin (s. Formel XLII). Ebenso wird die Struktur des 1,2-Dinitrotetralins durch seine Reduktion zu 1,2-Diaminotetralin (s. Formel XXV) bzw. 2-Amino-1-nitrotetralin (s. Formel XXIV) bewiesen.

Digitized by Google

V 

VI 

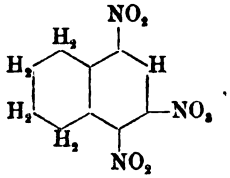
VII 

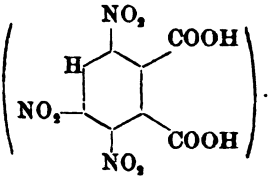
Ein Teil dieser beiden Dinitrokörper bleibt mit den anderen noch möglichen Isomeren, nämlich 1,4- und 2,3-Dinitrotetralin in den Mutterlaugen, deren Zerlegung in die einzelnen Bestandteile noch Gegenstand weiterer Untersuchungen ist. — Zur Gewinnung der Dinitrotetraline kann man auch von dem gereinigten Gemisch von 1- und 2-Nitrotetralin oder von jedem einzelnen der Mononitrokörper ausgehen, jedoch hat dieser Umweg zur Dinitrierung des Tetralins bisher noch keine besonderen Vorteile zu erkennen gegeben.

Trinitrierung des Tetralins. Während das 1,3-Dinitrotetralin der weiteren Nitrierung nur schwer zugänglich und mit diesem Dinitrokörper eine glatte Trinitrierung bisher nicht gelungen ist, wird das reine 1,2-Dinitrotetralin durch hochprozentige oder absolute Salpeter–Schwefelsäure in guter Ausbeute in 1,2,4-Trinitrotetralin, Schmelzpunkt 95° (Formel VIII) übergeführt. Wenn das Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin, von dem oben die Rede war, weiter nitriert wird, so erhält man wiederum ein Eutektikum von 1,3-Dinitro- und 1,2,4-Trinitrotetralin, Schmelzp. 82—83°; bei gelinder Oxydation mit Permanganat wird nur das Trinitroderivat aufgespalten, und man gelangt auch auf diesem Wege zu reinem 1,3-Dinitrotetralin (Formel VI). Die Struktur des Trinitrokörpers wird dadurch bewiesen, daß er durch Reduktion 1,2,4-Triaminotetralin (Formel L) liefert. Durch Oxydation dieses Trinitrotetralins mit Permanganat haben sich zwar, wie gesagt, durch

Digitized by Google

Spaltung des hydrierten Ringes Säuren gewinnen lassen, jedoch ist eine 3,4,6-Trinitrophthalsäure (Formel IX) bisher nicht isoliert worden, sondern eine Säure, die wahrscheinlich Trinitrohydrozimt-o-carbonsäure ist.

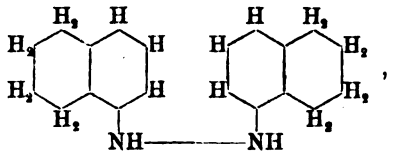
VIII 

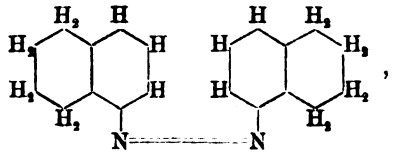
IX 

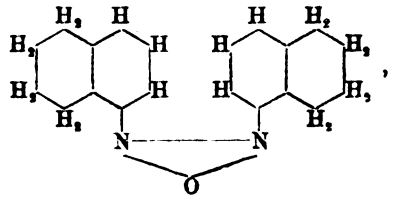
Reduktionen der Nitrotetraline.

Hydrazo-, Azo-. Azoxytetralin und Tetralidin.

Wird 1-Nitrotetralin in alkoholischer oder alkoholisch-benzolischer Lösung mit Zinkstaub und Alkali reduziert, so entsteht 1,1-Hydrazotetralin (Formel X). Bei Milderung der Reduktionswirkung mischt sich dem Hydrazo- das 1,1-Azotetralin und 1,1-Azoxytetralin (Formel XI u. XII) bei; bei schwach wirksamem Zinkstaub kann letzteres das Hauptprodukt der Reduktion bilden. Das 1,1-Azotetralin, welches schöne, granatrote, lange Nadeln bildet, kann rein aus Hydrazotetralin durch Oxydation gewonnen werden.

X 

XI 

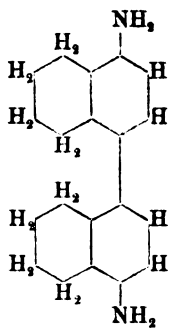
XII 

Digitized by Google

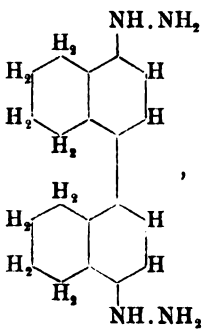
Durch Umlagerung des Hydrazotetralins mit Bromwasserstoffsäure entsteht mit 90 Proz. Ausbeute Tetralidin oder 4,4-Diamino-1,1-ditetralyl (Formel XIII), mit 10 Proz. eine isomere Base, die wahrscheinlich 2,2-Diamino-1,1-ditetralyl ist, da sie beim Erhitzen ihres Chlorhydrates unter Abspaltung von Chlorammonium in ein carbazolähnliches Produkt übergeht.

Das Tetralidin ist leicht diazotierbar und kuppelt ähnlich wie Benzidin mit den gebräuchlichen Farbstoffkomponenten zu substantiven Baumwollfarbstoffen. Durch Reduktion mit Zinnchlorür liefern die Diazolösungen des Tetralidins 1,1-Ditetralyldihydrazin (Formel XIV), und durch Kochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol entsteht glatt 4,4-Diäthoxyditetralyl (Formel XV).

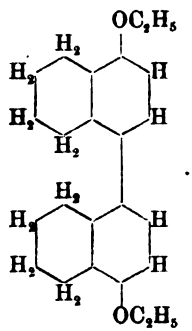
XIII



XIV



XV



Die entsprechenden Umwandlungen des 2-Nitrotetralins zu Hydrazokörpern usw. sind noch nicht näher untersucht, bleiben daher späteren Mitteilungen vorbehalten.

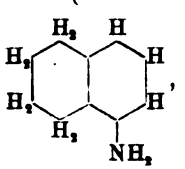
Aminotetraline.

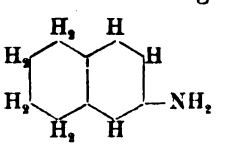
Die Reduktion der Nitrotetraline zu den Aminotetralinen wird am besten auf katalytischem Wege bewirkt. Geht man von reinem krystallinischem 1-Nitrotetralin aus, so erhält man reines 1-Aminotetralin (ar-Tetrahydro-α-naphthylamin) und ebenso aus dem krystallinischen 2-Nitrotetralin das reine 2-Aminotetralin (ar-Tetrahydro-β-naphthylamin).

Digitized by Google

Reduziert man aber das ungetrennte, also zu etwa gleichen Teilen aus 1- und 2-Nitrotetralin bestehende, ölige Mononitrierungsprodukt des Tetralins, so entsteht die Aufgabe, 1- und 2-Aminotetralin zu trennen. Dies gelingt entweder, wie schon oben erwähnt wurde, durch *partielle* Reduktion des Nitrogemisches, indem 2-Nitrotetralin zuerst reduziert, das entstehende 2-Aminotetralin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure abgetrennt, der nicht reduzierte Teil des Nitrogemisches dann zu Ende reduziert und so 1-Aminotetralin gewonnen wird. Oder man reduziert das Gemisch der Nitrokörper völlig und trennt 1- und 2-Aminotetralin voneinander mittelst der Salze: das Chlorhydrat des 2-Aminotetralins ist in Wasser, das Methionat in warmem Alkohol schwerer löslich als die betreffenden Salze des 1-Aminotetralins. Auch die Acetaminotetraline sind sowohl ihrer Bildung nach — 2-Aminotetralin wird durch *Eisessig* leichter acetyliert als 1-Aminotetralin — als auch besonders durch ihre verschiedenen Löslichkeiten, z. B. in Toluol, zur Trennung der Isomeren verwendbar.

Die auf einem dieser Wege gewonnenen reinen Amine, nämlich 1-Aminotetralin (Formel XVI) und 2-Aminotetralin (Formel XVII), stimmen in ihren Eigen-

XVI 

XVII 

schaften mit den von Bamberger und seinen Schülern[1]) aus den Naphthylaminen durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhaltenen Substanzen überein. Bekanntlich entsteht bei dieser Art der Reduktion das von Bamberger als ar-Tetrahydro-α-naphthylamin bezeichnete Produkt (Formel XVI) in der Hauptmenge neben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1789 (1888); **23**, 882 (1890); vgl. auch Journ. chem. Soc. **81**, 900 (1902); **85**, 736 (1904); **101**, 1008 (1912); Zeitschr. physik. Chem. **79**, 1 (1912); Zentralbl. **1905**, II, 331.

Digitized by Google

wenig ac-Tetrahydro-α-naphthylamin, das ar-Tetrahydro-β-naphthylamins (Formel XVII) dagegen nur in wenigen Prozenten Ausbeute neben dem hier als Hauptprodukt sich bildenden ac-Tetrahydro-β-naphthylamin; das aromatische 2-Aminotetralin oder β-Tetralylamin ist daher bisher in beträchtlicher Menge schwer zu erhalten gewesen.

Nunmehr aber sind *die beiden aromatischen Amine der Tetralinreihe ebenso leicht wie etwa o- und p-Toluidin zugänglich geworden.*

1,2- und 1,3-Dinitrotetralin sind ebenfalls bequem zu 1,2- und 1,3-Diaminotetralin reduzierbar (s. Formel XXV und XXXIII); jedoch kann man durch partielle Reduktion auch Nitramine erhalten und zwar entsteht auf katalytischem Wege aus 1,3-Dinitrotetralin als Hauptprodukt das 1-Nitro-3-aminotetralin (s. Formel XXXIV), mit Zinnchlorür hauptsächlich das isomere 1-Amino-3-nitrotetralin (s. Formel XLII). Dagegen liefert das 1,2-Dinitrotetralin bei partieller Reduktion mit Zinnchlorür 1-Nitro-2-aminotetralin (s. Formel XXIV).

Schießlich wird 1,2,4-Trinitrotetralin zu 1,2,4-Triaminotetralin reduziert.

Der Strukturnachweis dieser letzteren Substanzen wird in dem nächsten Kapitel besprochen.

Mononitrierungen der Aminotetraline, Diaminotetraline.

Die Nitrierung der Aminotetraline (Tetralylamine) ist ebenso wie die der Oxytetraline (Tetralole) von mir und meinen Mitarbeitern schon vor Jahren durchgearbeitet worden.[1]) Erst neuerdings haben Green und Rowe[2]) die Nitrierung von ar-Tetrahydro-α-naphthylamin und ar-Tetrahydro-α-naphthol beschrieben, und die Resultate dieser Forscher stimmen in einigen Punkten mit den unsrigen überein; jedoch tragen die folgenden Mitteilungen sehr wesentlich zur Vervollständigung und Berichtigung des Bildes dieser Nitrierung bei.

[1]) D.R.P. ang. Sch. 51377 IV/120.

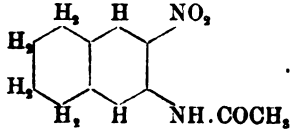
[2]) Journ. chem. Soc. **113**, 958 (1918).

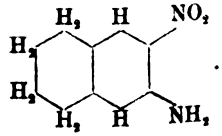
Digitized by Google

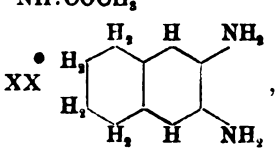
Die Nitrierung der Amine selber scheint nach unseren Versuchen nicht zu praktisch brauchbaren Resultaten zu führen. Dagegen sind die Acetaminotetraline auf verschiedenen Wegen bequem in Nitroderivate umzuwandeln.

a) Wird *2-Acetaminotetralin* in Eisessiglösung nitriert, so entstehen die beiden Orthoderivate, in größerer Menge 3-Nitro-2-acetaminotetralin, in geringerer 1-Nitro-2-acetaminotetralin; nitriert man dagegen 2-Acetaminotetralin in schwefelsaurer Lösung, so entsteht in größter Menge das Metaderivat, 4-Nitro-2-acetaminotetralin, in geringerer 3-Nitro-2-acetaminotetralin, während 1-Nitro-2-acetaminotetralin aus den Mutterlaugen bei *dieser letzteren* Nitrierung nicht isoliert werden konnte. Allerdings bleiben in den Mutterlaugen der nach beiden Methoden erhaltenen Nitrokörpergemischen schwer krystallisierbare Reste, welche noch Gemische der Isomeren sein müssen, da die Titration der Rohprodukte völlige Mononitrierung des Acetaminotetralins anzeigte. Die Trennung der Isomeren ist im allgemeinen durch Krystallisation aus Alkohol oder durch Extraktion mit Äther bewirkt, der Strukturbeweis durch Reduktion der Nitramine oder Nitroacetamine zu den entsprechenden Diaminen oder Aminoacetaminen erbracht worden:

Das *3-Nitro-2-acetaminotetralin* (Formel XVIII), vom Schmelzp. 135—136°, gibt durch Verseifung mit Salzsäure das *3,2-Nitroaminotetralin*, Schmelzp. 124,5—126° (Formel XIX); wird dieses katalytisch reduziert, so entsteht *2,3-Diaminotetralin*, Schmelzp. 135—136° (Formel XX),

XVIII 

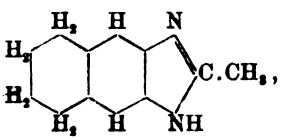
XIX 

XX 

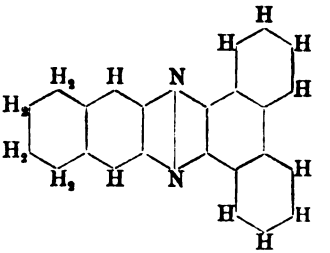
Digitized by Google

dessen Struktur als Orthodiamin durch Umwandlung mit Eisessig in eine Anhydrobase, das *μ-Methyl-2,3-tetralenimidazol* (Formel XXI), sowie mit Phenanthrenchinon in ein Azin, das *2,3-Tetralenphenanthrazin*, Schmelzp. 214 bis 216° (Formel XXII), bestimmt ist. Da nur zwei Ortho-

XXI



XXII

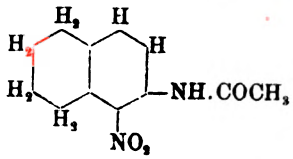
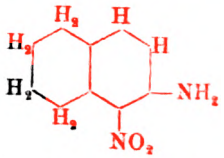


diamine, nämlich das 2,3- und 1,2-Derivat, vom Tetralin ableitbar sind, das 1,2-Diaminotetralin (ar-Tetrahydro-1,2-naphthylendiamin) aber von Bamberger[1]) schon durch Reduktion von *α,β*-Naphthylendiamin mit Natrium und Amylalkohol dargestellt und als ein bei 84—85° schmelzender Körper, also mit dem oben beschriebenen o-Diamin, Schmelzp. 135—136°, *nicht* identisch befunden worden ist, so *muß* letzteres das andere mögliche o-Diamin, nämlich 2,3-Diamintetralin, sein. Die Bündigkeit dieses Schlusses beruht auf der angenommenen Strukturformel des *α,β*-Naphthylendiamins, welche wohl einwandfrei sein dürfte. Immerhin haben wir noch einen anderen sicheren Beweis für die Richtigkeit der Formulierung des 1,2-Diaminotetralins (ar-Tetrahydro-1,2-naphthylendiamins von Bamberger) erbracht. Letzteres ist nämlich in Form seiner Acetylderivate sowohl aus 2-Acetamino- als auch aus 1-Acetaminotetralin erhalten worden, *muß* daher, da es sich als Orthoderivat erweist, das 1,2-Derivat sein: Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Nitrierung in Eisessig neben dem beschriebenen 3-Nitro-2-acetamino- das *1-Nitro-2-acetaminotetralin* (Formel XXIII), durch dessen

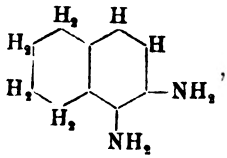
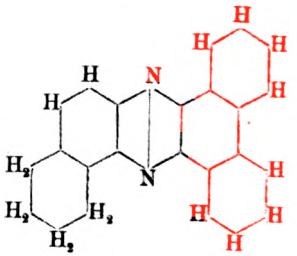
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1377 (1889).

Digitized by Google

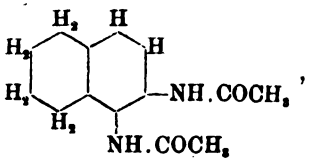
Verseifung *1-Nitro-2-aminotetralin*, Schmelzp. 94—96° (Formel XXIV), gebildet wird; letzteres liefert durch

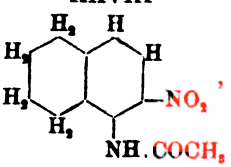
XXIII  , XXIV 

katalytische Reduktion: *1,2-Diaminotetralin*, Schmelzpunkt 84—85° (Formel XXV), welches also diesem Schmelzpunkt zufolge identisch ist mit Bambergers ar-Tetrahydro-α,β-naphthylendiamin, und dessen Charakter als Orthodiamin außerdem unsererseits durch Herstellung eines Kondensationsproduktes mit Phenanthrenchinon, des *1,2-Tetralenphenanthrazins*, Schmelzp. 228,5—230° (Formel XXVI), erhärtet wurde. Mit Essigsäureanhydrid bei

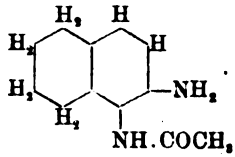
XXV  , XXVI 

Zimmertemperatur gibt das 1,2-Diaminotetralin eine *Diacetylverbindung*, Schmelzp. 245—246° (Formel XXVII); diese ist nun auch aus einem Nitrierungsprodukte des 1-Acetaminotetralins (s. u.), nämlich dem *2-Nitro-1-acetaminotetralin*, Schmelzp. 184—185° (Formel XXVIII), durch katalytische Reduktion zu *2-Amino-1-acetaminotetralin*, Schmelzpunkt 149—151° (Formel XXIX) und Acetylierung des letzteren erhalten worden.

XXVII  ,

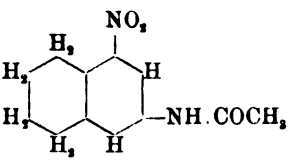
XXVIII  ,

Digitized by Google

XXIX 

Schließlich ist das 1-Nitro-2-aminotetralin, Schmelzpunkt 94—96° (Formel XXIV), auch durch partielle Reduktion des oben beschriebenen 1,2-Dinitrotetralins und durch des letzteren totale Reduktion das 1,2-Diaminotetralin (Formel XXV) erhalten worden, wodurch die Struktur des 1,2-Dinitrotetralins (Formel V) bewiesen ist.

Für das bei der Nitrierung des 2-Acetaminotetralins in *schwefelsaurer* Lösung entstehende Hauptprodukt bleibt, nachdem oben für die beiden anderen Isomeren die Stellung 2,3- und 2,1- bewiesen ist, nur noch die Stellung 2,4-(= 3,1-) übrig, und somit muß es also *4-Nitro-2-acetaminotetralin* (Formel XXX) sein. Es schmilzt bei 194—195°.

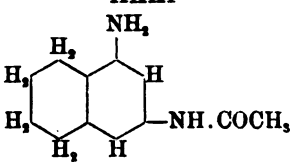
XXX 

Dieser Strukturbeweis per exclusionem wurde noch positiv auf folgenden Wegen bestätigt: Durch katalytische Reduktion gibt dieses Nitroacetamin ein *Aminoacetaminotetralin*, Schmelzp. 110° (Formel XXXI), das mit Essigsäureanhydrid ein *Diacetdiaminotetralin*, Schmelzp. 245 bis 246,5° (Formel XXXII), liefert; dasselbe 1,3-(= 2,4-)Diacetdiaminotetralin wurde nun auch durch Acetylieren des *1,3-(= 2,4-)Diaminotetralins*, Schmelzp. 78—80° (Formel XXXIII), erhalten, das durch katalytische Reduktion des 1,3-(= 2,4-)Dinitrotetralins (Formel VI) entsteht, dessen Struktur durch die Oxydation zu 3,5-Dinitrophthalsäure (Formel VII) bewiesen ist. Ferner erhält man durch teilweise katalytische Reduktion des 1,3-(= 2,4-) Dinitrotetralins ein *1-Nitro-3-aminotetralin*, Schmelzp. 55°

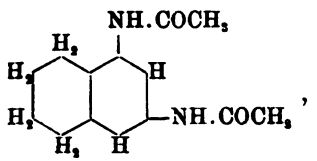
Digitized by Google

(Formel XXXIV), das sich identisch erweist mit dem Verseifungsprodukt des 4-Nitro-2-acetaminotetralins und durch Acetylierung in letzteres übergeht. Schließlich erhält man durch Entamidieren des Verseifungsproduktes dieses Nitroacetaminotetralins 1-Nitrotetralin, identisch mit dem einen Mononitrierungsprodukte des Tetralins (Formel III):

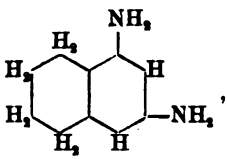
XXXI



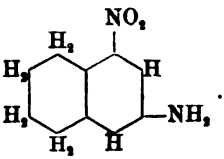
XXXII



XXXIII



XXXIV



Für die Substitutionsregeln ergibt sich aus dieser Studie folgendes: 2-Acetaminotetralin wird in *stark* saurer Lösung hauptsächlich in *Meta*-Stellung substituiert, welche in *schwächer* saurer (essigsaurer) Lösung anscheinend nicht besetzt wird, indem hierbei hauptsächlich 2,3- und in geringerer Menge 2,1-Derivat entsteht.

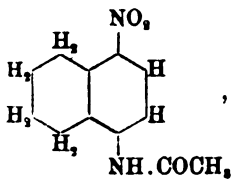
Im Vergleich mit der Substitution im Ring des *Naphthalins* ist bemerkenswert, daß bei letzterem die Besetzung der β-(2)-Stellung durch eine OH-, NH_2- usw. Gruppe die nächste Substitution vorzüglich in die α-(1)-Stellung und nur selten in die 3-Stellung dirigiert, während beim Tetralinring unter gleichen Verhältnissen die 3-Stellung bevorzugt oder mindestens mit 1-Stellung gleichwertig erscheint. Wir werden ähnlichen Verhältnissen bei der Substitution des β-Tetralols begegnen.

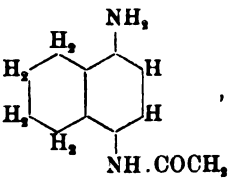
b) Die Nitrierung von *1-Acetaminotetralin* haben, wie erwähnt, kürzlich schon Green und Rowe (a. a. O.) beschrieben, deren Angaben aber ergänzungsbedürftig sind.

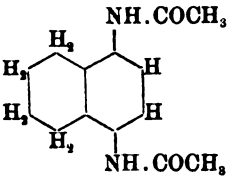
Digitized by Google

G. u. R. gaben z. B. an, daß sie bei dieser Nitrierung nur das 4-Nitroderivat erhalten haben: „in no case was the presence of the isomeric orthonitroderivative detected." Indessen gelingt es auch bei genauer Befolgung der Nitrierungsweise von G. u. R. leicht, aus den Mutterlaugen 2-Nitro-1-acetaminotetralin zu isolieren und auch das dritte mögliche Isomere, nämlich 3-Nitro-1-acetaminotetralin kann, wenngleich nur in relativ geringer Menge, herausfraktioniert werden.

Als Hauptprodukt entsteht allerdings das von G. u. R. schon beschriebene *4-Nitro-1-acetaminotetralin,* Schmelzpunkt 175—177° (Formel XXXV), und zwar gleichgültig, ob in essigsaurer oder in schwefelsaurer Lösung (vgl. dagegen die Nitrierung des 2-Acetaminotetralins) nitriert wird. Den Strukturbeweis für diese Substanz haben wir ähnlich wie G. u. R. geführt, nämlich indem das Nitroacetamin (und zwar katalytisch) in *4-Amino-1-acetaminotetralin,* Schmelzp. 154—156° (G. u. R. gaben 156° an) (Formel XXXVI), reduziert und dieses in *1,4-Diacetaminotetralin,* Schmelzp. 291° (Formel XXXVII) verwan-

XXXV 

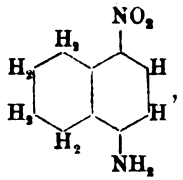
XXXVI 

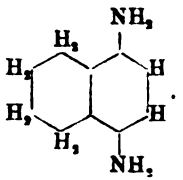
XXXVII 

delt wurde, oder es wurde das Nitroacetamin erst zu *4-Nitro-1-aminotetralin,* Schmelzp. 114—116° (G. u. R. gaben 116° an) (Formel XXXVIII) verseift und dieses katalytisch zu *1,4-Diaminotetralin,* Schmelzp. 83—85°, Siedep. 203° unter 16 mm Druck (Formel XXXIX), redu-

Digitized by Google

ziert. Bei der Acetylierung gibt dieses Diamin gleichfalls das 1,4-Diacetdiaminotetralin, Schmelzp. 291—292°:

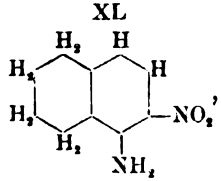
XXXVIII 

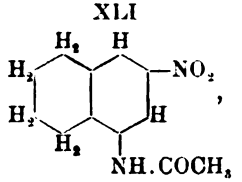
XXXIX 

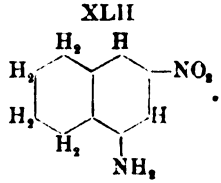
Durch diese Eigenschaftsbestimmungen ist das 1,4-Diaminotetralin mit dem bekannten *ar-Tetrahydro-1,4-naphthylendiamin* identifiziert und die mit jenem zusammenhängende Körperreihe als 1,4-Derivate bestimmt.

Aus den Mutterlaugen des durch Krystallisation aus Alkohol von den Begleitkörpern abgetrennten 4-Nitro-1-acetaminotetralins erhält man durch Einengen *2-Nitro-1-acetaminotetralin,* Schmelzp. 184—185° (Formel XXVIII); der Strukturbeweis für diese Formel durch Umwandlung in *2-Amino-1-acetaminotetralin* (Formel XXIX) und *2,1-Diacetdiaminotetralin* (Formel XXVII) ist bereits weiter oben erbracht worden. Durch Verseifung mit Salzsäure wird aus dem 2-Nitro-1-acetaminotetralin leicht das 2-Nitro-1-aminotetralin, Schmelzp. 87—88° (Formel XL), erhalten.

Endlich wurde in kleinen Mengen aus den Mutterlaugen der Krystallisation des rohen, aus 1-Acetaminotetralin erhaltenen Nitrogemisches ein Nitroacetamin vom Schmelzp. 192—193° (Formel XLI), gewonnen; für dieses bleibt die Formel eines *3-Nitro-1-acetaminotetralins* nur noch übrig.

XL 

XLI 

XLII 

Der positive Beweis für diese Formulierung ergibt sich aber auch daraus, daß man das entsprechende Nitramin, *1-Amino-3-nitrotetralin,* Schmelzp. 95—96° (Formel

Digitized by Google

XLII) durch Reduktion des 1,3-Dinitrotetralins (Formel VI) mit salzsaurem Zinnchlorür erhält; durch Acetylierung gibt dieses Nitramin dasselbe, durch gleichen Mischschmelzpunkt identifizierte, 1-Acetamino-3-nitrotetralin, Schmelzp. 192—193°, das sich unter den Nitrierungsprodukten von 1-Acetaminotetralin findet. Bemerkenswert ist dabei der Umstand, daß Dinitrotetralin bei der halbseitigen *katalytischen* Reduktion hauptsächlich 1-Nitro-3-aminotetralin liefert, indem also eine β-ständige Nitrogruppe reduziert wird, bei der halbseitigen *Zinnchlorür*-Reduktion dagegen hauptsächlich 1-Amino-3-nitrotetralin, indem also eine α-ständige Nitrogruppe reduziert wird. Diese Beobachtung findet ihre Seitenstücke in dem Verhalten anderer orthosubstituierter m-Dinitrokörper, z. B. gibt 4,2,1-Dinitrotoluol mit Zinnchlorür 4,2,1-Nitroaminotoluol

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2[4]\\NH_2[2]\\CH_3[1]\end{cases},$$

mit Schwefelammonium dagegen 4,2,1-Aminonitrotoluol

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2[4]^{1})\\NO_2[2]\\CH_3[1]\end{cases},$$

und ähnlich gibt 4,2,1-Dinitro-β-phenylglutarsäure mit Zinnchlorür 4,2,1-Nitrohydrocarbostyrilessigsäure

$$C_6H_3\begin{cases}[4]NO_2\\[2]NH\text{—}CO\\[1]CH\text{—}\dot{C}H_2\\\quad\dot{C}H_2COOH\end{cases},$$

mit Schwefelammonium dagegen 4-Amino-2-nitro-β-phenylglutarsäure

$$C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\ ^{2})\\[2]NO_2\\[1]CH(CH_2COOH)_2\end{cases}.$$

Die Rolle des Schwefelammoniums bei diesen Reduktionen kann also, wie sich nun bei Dinitrotetralin zeigt, auch

[1]) Anschütz u. Heusler, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2163 (1886).

[2]) Schroeter u. Meerwein, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2077 (1902).

Digitized by Google

die katalytische Reduktion übernehmen. Bei dem wachsenden Interesse, welches die katalytischen Reduktionen von Nitrokörpern besonders in der Technik finden, wird eine sich hieraus etwa ergebende Gesetzmäßigkeit von weitergehender Bedeutung sein.

Zusammenfassend geht aus den Darlegungen über die Mononitrierung des 1-Acetaminotetralins hervor, daß dabei alle 3 möglichen Isomeren nebeneinander entstehen, jedoch stets das 1,4-Derivat als Hauptprodukt.

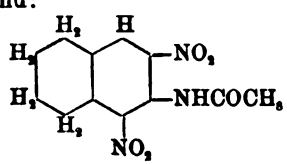
Es ist ferner festzustellen, daß nunmehr sämtliche theoretisch möglichen aromatischen Nitramine und auch Diamine der Tetralinreihe bekannt sind, und die Stellung der Substituenten in ihnen streng bewiesen ist. Wegen der Bedeutung, welche eine solche exakte Studie für die Ortsbestimmung anderer genetisch mit ihnen verknüpfter Tetralinderivate haben wird, seien die 6 Nitramine und 4 Diamine nebst ihren und ihrer Acetylderivate Schmelzpunkten übersichtlich nebeneinander gestellt (s. S. 36).

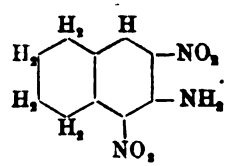
Die Beschreibung weiterer Umwandlungen dieser großenteils jetzt leicht zugänglichen Nitramine und Diamine bleibt späteren Mitteilungen vorbehalten.

Dinitrierung der Aminotetraline, Triaminotetraline.

Die weitere Nitrierung der Nitroacetaminotetraline bzw. Dinitrierung der Acetaminotetraline ist noch nicht ganz systematisch durchgearbeitet worden. Folgende Mitteilungen können gemacht werden:

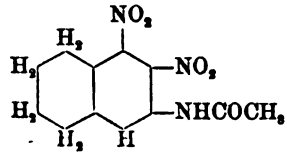
2,3-Acetaminonitrotetralin (Formel XVIII) gibt bei weiterer Nitrierung als Hauptprodukt 1,3-Dinitro-2-acetaminotetralin, Schmelzp. 189—191° (Formel XLIII), in Alkali leicht löslich, beim Verseifen leicht 1,3-Dinitro-2-aminotetralin, Schmelzp. 166—168° (Formel XLIV) liefernd:

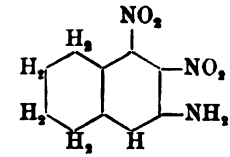
XLIII 

XLIV 

Digitized by Google

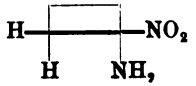
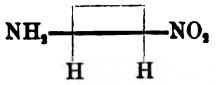
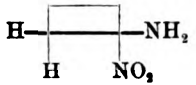
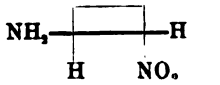
Daneben entsteht in geringerer Menge ein zweites Produkt, das der Analyse zufolge auch ein Dinitro-2-acetaminotetralin ist, sich gleichfalls leicht in Alkali löst, aber schwerer verseift wird und keinen scharfen Schmelzpunkt hat, sondern sich bei etwa 215° zersetzt. Die Struktur dieses Produktes, dessen Einheitlichkeit noch nicht ganz sicher steht, ist vorläufig dunkel; aus 2,3-Acetaminonitralin können sich theoretisch durch Besetzung aromatischer Stellen nur 2 isomere Dinitroacetaminotetraline bilden, neben dem obigen (Formel XLIII) nur noch ein solches mit benachbarten Nitrogruppen (Formel XLV). Für die Formel XLIII ist beweisend, daß dasselbe Produkt auch aus 1-Nitro-2-acetaminotetralin (Formel XXIII) entsteht: ein Produkt, das sich sowohl aus 2-Acetamino-3-nitro- als auch aus 2-Acetamino-1-nitrotetralin bildet, *muß* 1,3-Dinitro-2-acetaminotetralin sein. Das rätselhafte obige Dinitroprodukt, Zersetzungspunkt 215°, kann aber auch nicht 3,4-Dinitro-2-acetaminotetralin sein, denn diese Formel XLV wird von einem Dinitroacetaminoderivat, Schmelzp. 175—177°, gefordert, welches aus 2-Acetamino-4-nitrotetralin (Formel XXX) durch weiteres Nitrieren erhalten wird und diese Stellung der Substituenten um deswillen beanspruchen muß, weil durch Reduktion des aus ihm durch Verseifen erhaltenen 3,4-Dinitro-2-aminotetralins, Schmelzpunkt 156—157° (Formel XLVI), dasselbe

XLV 

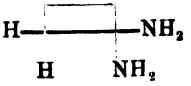
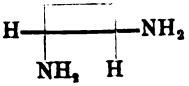
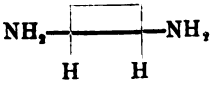
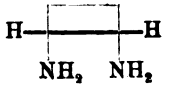
XLVI 

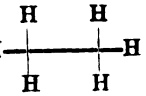
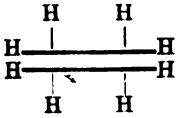
1,2,3-Triaminotetralin (Formel XLIX), als Triacetylderivat, Schmelzp. 285°, charakterisiert, entsteht, welches durch Reduktion des 1,3-Dinitro-2-aminotetralins (Formel XLIV) gebildet wird. Übrigens werden beide Dinitrokörper (Formel XLIV und XLV) auch durch direktes Dinitrieren von 2-Acetaminotetralin gewonnen.

Digitized by Google

Name	Formel[1])	Schmelzpunkte	Schmelzpunkt der Acetylderivate
1-Nitro-2-aminotetralin		94—96°	126—127°
1-Nitro-3-aminotetralin		54,5—55,5°	194—195°
1-Nitro-4-aminotetralin		114—116°	175—176°
2-Nitro-1-aminotetralin		87—88°	184—185°
2-Nitro-3-aminotetralin		125—127°	132—134°
2-Nitro-4-aminotetralin		95—96°	192—193°

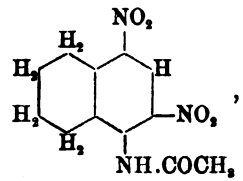
Digitized by Google

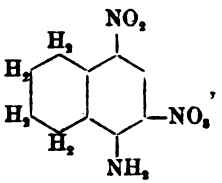
1,2-Diaminotetralin		84—85°	1-Acet. 150° 2-Acet. ? Diacet. 245—246°
1,3-Diaminotetralin		78—80°	1-Acet. 175° 3-Acet. 111° Diacet. 246°
1,4-Diaminotetralin		83—85°	1-Acet. 155° Diacet. 292°
2,3-Diaminotetralin		135—136°	Imidazol 251—252°

[1]) Das abgekürzte Formelzeichen für Tetralin hebt dessen *aromatische* Wasserstoffatome hervor, der hydrierte, an 2 orthoständige C-Atome des Benzolkerns angeschlossene hydrocyclische Ring ist nur durch den oberen Bogen angedeutet. Diese Abkürzung schließt sich an die im V. v. Richterschen Lehrbuch (10. Aufl., II. Bd., S. 30 und 528) von Anschütz und Schroeter vorgeschlagenen Abkürzung für Benzol  und Naphthalin  an.

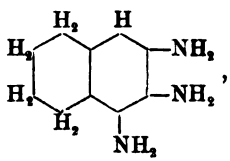
Digitized by Google

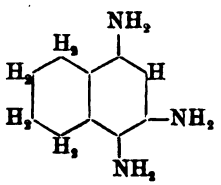
Ein drittes wohlcharakterisiertes Dinitroacetaminoderivat, das wenigstens mit größter Wahrscheinlichkeit schon bisher als 1-Acetamino-2,4-dinitrotetralin, Schmelzpunkt 204° (Formel XLVII), gehalten werden durfte, haben bereits Green und Rowe[1]) aus 1-Acetaminotetralin durch Dinitrieren gewonnen. Wir können die Angaben a. a. O. im allgemeinen bestätigen. Das durch Verseifung entstehende 1-Amino-2,4-dinitrotetralin, Schmelzp. 184° (Formel XLVIII),

XLVII 

XLVIII 

gibt durch Reduktion ein Triaminotetralin (Formel L), durch sein Triacetylderivat, Schmelzp. 315°, charakterisiert, welches sich *isomer* mit dem aus 1,3- und aus 3,4-Dinitro-2-aminotetralin erhaltenen 1,2,3-Triaminotetralin (Formel XLIX) erwies und daher 1,2,4-Triaminotetralin ist. Dasselbe 1,2,4-Triaminotetralin wurde nun auch durch Reduktion von 1,2,4-Trinitrotetralin (Formel VIII) erhalten, dessen Ortsbestimmung damit auch erbracht ist.

XLIX 

L 

Die beiden Triaminotetraline sind sehr oxydable Substanzen, die bisher nur in Form ihrer Salze und Acetylverbindungen untersucht werden konnten.

[1]) Journ. chem. Soc. 113, 962 (1918).

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Mitbearbeitet von *E. Kindermann, C. Dietrich, C. Beyschlag, Cl. Fleischhauer, E. Riebensahm*[1]*), C. Oesterlin.*

Inhalt: I. Mononitrierung des Tetralins (S. 39). — A. 1-Nitrotetralin (S. 41). — B. 2-Nitrotetralin (S. 42). — II. Dinitrierung des Tetralins (S. 43). — A. 1,2-Dinitrotetralin (S. 44). — B. 1,3-Dinitrotetralin (S. 45). — III. Trinitrotetralin (S. 48). — IV. Reduktion der Nitrotetraline, Nitroamino- und Dinitroaminotetraline (S. 49). — A. 1,1-Hydrazotetralin und Tetralidin (S. 49). — B. Reduktion von 1- und 2-Nitrotetralin, Trennung des Amingemisches (S. 53). — C. 1-Aminotetralin (S. 55). — D. 2-Aminotetralin (S. 57). — E. 1-Amino-4-nitrotetralin (S. 60). — F. 1-Amino-2-nitrotetralin (S. 62). — G. 1-Amino-3-nitrotetralin (S. 63). — H. 2-Amino-3-nitrotetralin (S. 65). — J. 2-Amino-1-nitrotetralin (S. 67). — K. 2-(oder 3-)Amino-4- (oder 1-)nitrotetralin (S. 69). — L. 1,3-Dinitro-2-aminotetralin (S. 71). — M. 3,4-Dinitro-2-aminotetralin (S. 72). — N. 1-Amino-2,4-dinitrotetralin (S. 74). — O. 2,3-Diaminotetralin (S. 74). — P. 1,2-Diaminotetralin (S. 76). — Q. 1,3-Diaminotetralin (S. 78). — R. 1,4-Diaminotetralin (S. 80). S. 1,2,3-Triaminotetralin (S. 81). — T. 1,2,4-Triaminotetralin (S. 82).

I. Mononitrierung des Tetralins.

Ein Gemisch aus 120 g Salpetersäure (D = 1,35) und 260 g Schwefelsäure (D = 1,84) wurde tropfenweise in 132 g stark gerührtes, im Eis-Kochsalzbade befindliches Tetralin so eingetragen, daß die Temperatur des Gemisches 0° nicht überschritt. Nach volltändiger Zugabe der Säure wird noch etwa 30 Minuten weitergerührt. Da das nunmehr braunfarbige Gemisch eine nur langsam sich trennende Emulsion bildet, werden zur Beschleunigung der Abscheidung der Abfallsäure 200 bis 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und die Mischung im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Innerhalb kurzer Zeit trennt sich nun die dunkelfarbige Abfallsäure von der helleren CCl_4-Lösung der Nitrokörper, so daß die Säure bequem abgelassen werden kann. Die Lösung wird dann 2—3 mal mit stark verdünnter Natron-

[1]) Inauguraldissertation, Darmstadt 1921.

Digitized by Google

lauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 13 mm gingen von 163—175° 141 g Mononitrotetraline über, im Kolben verblieben 10 g Rückstand, während der Verlauf noch etwas unverändertes Tetralin enthielt. Die Ausbeute an destillierten, fast reinen Nitrokörpern beträgt also hier 80 Proz. der Theorie. In dieser Weise kann man 2—3 Grammol Tetralin auf einmal mit der angegebenen, öfters sogar noch höherer Ausbeute nitrieren; bei Anwendung größerer Mengen in einer Portion verschlechtert sich aber der Gang der Nitrierung. Auch ist beim Arbeiten in größerem Maßstabe die Verwendung des Tetrachlorkohlenstoffs als Lösungsmittel unerwünscht.

Man kann dann so verfahren: Es wird eine bei gewöhnlicher Temperatur homogen flüssig bleibende Nitriersäure aus Salpetersäure (D = 1,4), Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure hergestellt, im übrigen bei der Nitrierung verfahren wie oben. Gegen Ende der Nitrierung scheidet sich dann Kaliumbisulfat ab, und wenn dieses nach Beendigung der Nitrierung scharf abgesaugt und abgepreßt ist, trennt sich im Filtrat auch ohne Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff die dunkle Abfallsäure von den Nitrokörpern, die wie oben gründlich gewaschen, getrocknet und im Vakuum fraktioniert werden. In dieser Weise haben wir Chargen von 1—1,5 kg Tetralin im gewöhnlichen Glaskolben auf einmal mononitrieren können. Bei noch größeren Beschickungen aber sind Apparate mit Außen- und Innenkühlung und energisch wirkenden Rührvorrichtungen, wie in der Technik üblich, erforderlich.

Das durch Destillation gereinigte Gemisch der Mononitrotetraline bildet ein hellgelbes Öl, spez. Gew. 1,184 bei 20°, und ist ziemlich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser löslich. Daß ein Gemisch von Mononitrokörpern vorliegt, beweist die Analyse, die Reduktion zu den Aminokörpern und die fraktionierte Destillation.

Digitized by Google

0,1612 g gaben 0,4014 CO_2 und 0,0864 H_2O.
0,1615 g „ 11,05 ccm Stickstoff bei 756 mm Druck u. 13° C.
0,5848 g „ in 24,62 g Benzol 0,670° Gefrierpunktdepression.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.
C	67,78	67,91
H	6,10	5,99
N	7,90	8,02
Molgew.	177	177,7

A. *1-Nitrotetralin* (Formel III).

177 g (1 Mol) durch wiederholtes Destillieren im Vakuum sorgfältig gereinigtes Nitrotetralingemisch wird in 90—100 g einer aus Naphthalin ad hoc hergestellten Tetralinkatalysatorsuspension (s. 1. Abhdlg.) aufgelöst und im Rührautoklaven mit komprimiertem Wasserstoff reduziert.. Die Gasabsorption beginnt bei etwa 100 bis 120° und wird bei möglichst niedriger, aber doch allmählich zu steigernder Temperatur so lange durchgeführt, bis etwa 40 Liter H_2 (auf 0° und 760 mm reduziert), d. i. etwas mehr als 1,5 Mol, absorbiert sind. Dann wird die Reduktion unterbrochen, die Lösung vom Katalysator abgesogen, mit warmer verdünnter Salzsäure mehrfach ausgeschüttelt und das rückständige Öl durch Destillation im Vakuum vom Tetralin befreit und gereinigt. Das Destillat scheidet beim Stehen, schneller beim Abkühlen Krystalle des reinen 1-Nitrotetralins ab, die, nach Absaugen aus dem dreifachen Volum Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert, bei 34° schmelzen, unter 13 mm Druck bei 157° sieden und in geschmolzenem Zustande bei 40° die Dichte 1,1757 (auf Wasser von 40° bezogen) zeigen. Die Reinheit des so gewonnenen Produktes, von dem man 60—70 g erhalten kann, wird, außer durch den scharfen Schmelzpunkt, durch die katalytische Reduktion zu reinem 1-Aminotetralin bewiesen: das Rohprodukt der Reduktion des reinen 1-Nitrotetralins wurde nach Abtrennen vom Katalysator und Tetralin (s. o.) mit Salzsäure aufgelöst und eine Probe der Lösung durch Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäure-

Google

anhydrid in 1-Acetaminotetralin umgewandelt. Letzteres zeigte nach dem Absaugen und Trocknen, ohne Umkrystallisieren den Schmelzp. 154°, während reinstes umkrystallisiertes 1-Acetaminotetralin bei 156° schmilzt. Somit hatte reines 1-Nitrotetralin vorgelegen. Letzteres erhält man aber auch durch Fraktionieren größerer Mengen des Gemisches von 1- und 2-Nitrotetralin, wie folgt.

B. *2-Nitrotetralin* (Formel IV).

7 kg 1 + 2-Nitrotetralin wurden in Portionen von je 2,33 kg der fraktionierten Destillation unter etwa 0,02 mm Druck in einem sogenannten „Birektifikator" unterworfen und in je 3 Fraktionen zerlegt, die gleichsiedenden Teile vereinigt und die so gewonnenen 3 Fraktionen von je etwa 2,3 kg wieder erneuter Fraktionierung unterworfen. Die Fraktionen 1 enthalten dann etwa 80 Proz. 1-Nitrotetralin, die Fraktionen 3 etwa 80 Proz. 2-Nitrotetralin. Die annähernde Gehaltbestimmung wurde folgender Art vorgenommen:

Eine Probe der Fraktion wird katalytisch reduziert (s. o.) und das entstandene Amingemisch acetyliert. Nebenher wurden aus reinem 1-Aminotetralin und reinem 2-Aminotetralin eine Reihe von Mischungen verschiedenen Prozentgehaltes hergestellt, gleichfalls acetyliert und die „Acetylschmelzpunkte" festgestellt. Durch Vergleichung des so gewonnenen Schmelzpunktdiagramms mit den „Acetylschmelzpunkten" aus den Nitrogemischen wurde auf den Gehalt des letzteren an 1- und 2-Produkt geschlossen, z. B. zeigt ein Gemisch aus 75 Proz. 1-Nitro- und 25 Proz. 2-Nitrotetralin den „Acetylschmelpunkt" 128—142°, ein Gemisch aus 80 Proz. 2-Nitro- und 20 Proz. 1-Nitrotetralin den „Acetylschmelzpunkt" 85 bis 96° usw. — Die an 1- bzw. 2-Produkt stark angereicherten Fraktionen werden ausgefroren, in Eistrichtern abgesaugt und mit stark gekühltem Methylalkohol gewaschen; zur völligen Reinigung der so ge-

Digitized by Google

wonnenen farblosen oder gelblichen Krystalle kann man sie aus der 3fachen Menge Methylalkohol umkrystallisieren. Die von den Krystallen abgesogenen Öle und Mutterlaugen werden der mittleren Fraktion beigegeben und diese wird in derselben Weise wie oben weiter zerlegt.

Die Eigenschaften des so gewonnenen 1-Nitrotetralins sind oben schon beschrieben.

Das 2-Nitrotetralin zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie 1-Nitrotetralin und bildet, aus Äthyl- oder noch besser Methylalkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 31,4°, siedet unter 13 mm Druck bei 169° (also 12° höher als 1-Nitrotetralin) und hat bei 40° das spez. Gew. 1,1762 (0,0005 höher als 1-Nitrotetralin). Eine Probe dieses 2-Nitrotetralins gab nach der katalytischen Reduktion den „Acetylschmelzpunkt" 106° des reinen 2-Acetaminotetralins.

II. Dinitrierung des Tetralins.

132 g Tetralin (1 Mol) werden in eine Mischung von 170 g Salpetersäure (87prozentig) und 420 g Schwefelsäure (96prozentig), welche unter 0° gekühlt ist, unter kräftigem Rühren mit solcher Geschwindigkeit zugegeben, daß die Selbsterwärmung bei fortgesetzter Außenkühlung bis zum Schluß der Nitrierung nicht über + 35—40° steigt. Die bei dieser Reaktion freiwerdende Wärmemenge wurde wiederholt in einem Eiscalorimeter bestimmt und zu 60 Cal. pro Grammol gefunden. Im Gegensatz zur Mononitrierung bleiben hier Nitrokörper und Abfallsäure hellgelb, letztere kann daher, nach Abtrennung von der noch warmen Nitrokörperschicht in üblicher Weise durch Zusatz von SO_3 oder wasserfreier Salpetersäure für neue Nitriersäure verarbeitet werden. Die Nitrokörperschicht wird mit Wasser gewaschen, bis sie *vollkommen* säurefrei geworden ist und dann im Vakuum bei gelinder Wärme getrocknet. Sie erstarrt beim Erkalten zu einem gelblichen Krystallkuchen. Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt ist quantitativ. Jedoch

Digitized by Google

ist das entstehende Produkt ein Gemisch isomerer Dinitrotetraline, dem zuweilen, besonders wenn große Mengen auf einmal nitriert werden, kleine Mengen Dinitronaphthaline und Trinitroprodukte beigemischt sind. Letzteres geht aus den etwas zu hohen $TiCl_3$-Zahlen hervor, die man in solchen Fällen bei der Titration der Nitrogruppen im Rohprodukt erhält, z. B.:

0,0592 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,189 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$		Gef.
Molgew.	222	211

Durch Auflösen des Rohproduktes in Tetrachlorkohlenstoff kann eventuell auftretende Beimengung von Dinitronaphthalinen, welche darin schwer löslich sind, abgetrennt werden.

Krystallisiert man den rohen Nitrokörper aus etwa dem gleichen Gewicht Eisessig um, so erhält man 50 bis 60 Proz. eines Nitrogemisches, das nach wiederholtem Umkrystallisieren, am bequemsten aus der 3fachen Menge eines Alkohol-Eisessiggemisches (7:3), den konstanten Schmelzp. 72—73° zeigt und schöne, lange, einheitlich aussehende Nadeln bildet. Dieser Körper ist aber nicht einheitlich, sondern, wie die weitere Untersuchung, insbesondere der Reduktionsprodukte zeigt, ein Eutektikum annähernd gleicher Teile von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin, welches man durch Krystallisation aus konz. Schwefelsäure trennen kann. Die in der ursprünglichen Eisessigmutterlauge enthaltenen Produkte sind noch Gegenstand weiterer Untersuchungen. Wir haben bereits weitere isomere Dinitrotetraline daraus isoliert.

A. *1,2-Dinitrotetralin* (Formel V).

100 g des Eutektikums (s. o.) wurden in etwa 350 ccm konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst, beim Abkühlen krystallisierten 40 g 1,2-Dinitrotetralin in derben Krystallblättchen, Schmelzp. 102—103°. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, kann aus diesem Lösungsmittel

Digitized by Google

umkrystallisiert werden und bildet derbe hexagonale Platten von schwach gelblicher Farbe; auch in Äther ist das 1,2-Dinitrotetralin schwer löslich, leichter in Aceton, Chloroform, Eisessig:

0,1440 g brauchten bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,4350 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$		Gef.
Molgew.	222	222,4

Die Ortsbestimmung der Substituenten wurde durch Reduktion zu 1,2-Diamino- und 1-Nitro-2-aminotetralin erbracht (s. w. u.).

B. *1,3-Dinitrotetralin* (Formel VI).

1. Die schwefelsaure Mutterlauge von der Krystallisation des 1,2-Dinitrotetralins wird durch Eiszusatz zur Krystallisation gebracht, die Ausscheidung, nach Waschen und Trocknen aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert, gibt 35 g derbe kurze Prismen, Schmelzpunkt 95°; die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen wieder das nadelförmige Eutektikum, Schmelzp. 72°, das von neuem durch Schwefelsäurekrystallisation getrennt wird. Das m-Dinitrotetralin ist in den organischen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als das 1,2-Produkt, in konz. Schwefelsäure leicht löslich:

0,3140 g brauchen bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,9500 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$		Gef.
Molgew.	222	222,8

2. 22,2 g des Eutektikums von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin wurden unter Kühlung in eine Nitriersäure aus 7 g Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure (beide 100-prozentig) eingetragen, wobei sich die Krystalle unter Wärmeentwicklung verflüssigen. Das Gemisch wird dann bei 30—40° und schließlich bei 60—70° einige Stunden auf dem Wasserbade verrührt, dann die Nitroschicht von der Abfallsäure getrennt. Beim Waschen mit Wasser wird der Nitrokörper pulverig und kann

Digitized by Google

bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden und zeigt dann den konstanten Schmelzp. 81—82°. Aber auch dieses Produkt ist nicht einheitlich, sondern ein Eutektikum von 1,3-Dinitro- und 1,2,4-Trinitrotetralin. Die Titantrichloridtitrationen ergeben für reines Trinitrotetralin zu niedrige Werte, die Oxydation mit Salpetersäure gibt 3,5-Dinitrophthalsäure und bei der Oxydation mit Permanganat erhält man reines 1,3-Dinitrotetralin:

20 g Trinitro-Dinitrotetralin-Eutektikum, Schmelzpunkt 81—82°, wurden mit 250 g 30prozentiger Salpetersäure gekocht und unter Zusatz weiterer kleiner Mengen Salpetersäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die filtrierte verdünnte Lösung mit Natriumacetat abgestumpft und dann heiß mit Bariumacetat gefällt. Das ausfallende gelbe Bariumsalz wird abgesaugt, mit Salzsäure gelöst und die organische Säure durch Ausäthern gewonnen, der trockne Ätherrückstand wiegt 5 g. Nach Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt die so gewonnene *3,5-Dinitrophthalsäure* bei 226° unter Zersetzung:

0,3099 g brauchten 2,4 n-Natronlauge.
0,091 g " bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,0805 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_8H_4O_8N_2$	Gef.	
Molgew.	256	258,3	258,7

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Säure in die charakteristische *Dinitrophthaläthylestersäure*,

$$(NO_2)_2[3,5]C_6H_2(COOH)COOC_2H_5,$$

Schmelzp. 184°, umgewandelt. Aus dem Filterrückstand der salpetersauren, die Dinitrophthalsäure enthaltenden Lösung wurde nach Umkrystallisieren aus Eisessig etwa 0,5 g eines in Alkohol sehr schwer löslichen, wohlkrystallisierenden Körpers, Schmelzp. 216—217°, erhalten, welcher der Analyse zufolge ein *Trinitronaphthalin* ist:

0,1000 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,416 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_5N_3O_6$	Gef.
Molgew.	263	266

Digitized by Google

Ob dieses Trinitronaphthalin aus dem Trinitrotetralin des Eutektikums durch Dehydrierung oder durch weitere Nitrierung von Dinitronaphthalin entstanden ist, muß dahingestellt bleiben.

Dieselbe *3,5-Dinitrophthalsäure*, welche aus dem Trinitroeutektikum erhalten wurde, entsteht auch bei gleicher Behandlung aus dem Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin: 11 g des letzteren gaben 5,5 g Bariumsalz der Dinitrophthalsäure, welche in gleicher Weise, wie oben als 3,5-Dinitrosäure charakterisiert wurde.

Schließlich wurde das 1,3-Dinitrotetralin aus dem Trinitro-Dinitrotetralin-Eutektikum folgender Art isoliert: 5,5 g des letzteren werden in eine Mischung von 300 g Aceton und 15 g Kaliumpermanganat unter Rühren eingetragen, es scheidet sich Braunstein ab und die Lösung entfärbt sich. Die filtrierte Acetonlösung hinterließ 3,5 g Krystalle, aus denen durch Umkrystallisieren aus Alkohol 2,3 g reines 1,3-Dinitrotetralin gewonnen wurden, Schmelzp. 95°; Analysen:

0,344 g gaben 0,3414 CO_2 und 0,0670 H_2O.
0,1582 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 170 und 757,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$	Gef.
C	54,01	53,95
H	4,50	4,31
N	12,60	12,50

Auch Mol.-Gewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung und $TiCl_3$-Titration gaben die der Formel $C_{10}H_{10}(NO_2)_2$ entsprechenden Werte. Es ist also unter diesen Bedingungen nur der Trinitrokörper des Eutektikums der oxydativen Spaltung anheimgefallen; letzterer wird dabei anscheinend zu *Trinitrohydrozimtcarbonsäure* aufgespalten:

$$(NO_2)_2C_6H{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2\ \ CH_2\end{matrix} + 5O = (NO_2)_2C_6H{<}\begin{matrix}COOH\ \ COOH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix},$$

wie aus der Analyse eines auf dem Platinblech sehr heftig verpuffenden, *sauren Kaliumsalzes* hervorgeht,

Digitized by Google

bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden und zeigt dann den konstanten Schmelzp. 81—82°. Aber auch dieses Produkt ist nicht einheitlich, sondern ein Eutektikum von 1,3-Dinitro- und 1,2,4-Trinitrotetralin. Die Titantrichloridtitrationen ergeben für reines Trinitrotetralin zu niedrige Werte, die Oxydation mit Salpetersäure gibt 3,5-Dinitrophthalsäure und bei der Oxydation mit Permanganat erhält man reines 1,3-Dinitrotetralin:

20 g Trinitro-Dinitrotetralin-Eutektikum, Schmelzpunkt 81—82°, wurden mit 250 g 30prozentiger Salpetersäure gekocht und unter Zusatz weiterer kleiner Mengen Salpetersäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die filtrierte verdünnte Lösung mit Natriumacetat abgestumpft und dann heiß mit Bariumacetat gefällt. Das ausfallende gelbe Bariumsalz wird abgesaugt, mit Salzsäure gelöst und die organische Säure durch Ausäthern gewonnen, der trockne Ätherrückstand wiegt 5 g. Nach Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt die so gewonnene *3,5-Dinitrophthalsäure* bei 226° unter Zersetzung:

0,3099 g brauchten 2,4 n-Natronlauge.
0,031 g „ bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,0805 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_8H_4O_8N_2$	Gef.	
Molgew.	256	258,3	258,7

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Säure in die charakteristische *Dinitrophthaläthylestersäure*,

$$(NO_2)_2[3,5]C_6H_2(COOH)COOC_2H_5,$$

Schmelzp. 184°, umgewandelt. Aus dem Filterrückstand der salpetersauren, die Dinitrophthalsäure enthaltenden Lösung wurde nach Umkrystallisieren aus Eisessig etwa 0,5 g eines in Alkohol sehr schwer löslichen, wohlkrystallisierenden Körpers, Schmelzp. 216—217°, erhalten, welcher der Analyse zufolge ein *Trinitronaphthalin* ist:

0,1100 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,416 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_5N_3O_6$	Gef.
Molgew.	263	266

Digitized by Google

Ob dieses Trinitronaphthalin aus dem Trinitrotetralin des Eutektikums durch Dehydrierung oder durch weitere Nitrierung von Dinitronaphthalin entstanden ist, muß dahingestellt bleiben.

Dieselbe *3,5-Dinitrophthalsäure*, welche aus dem Trinitroeutektikum erhalten wurde, entsteht auch bei gleicher Behandlung aus dem Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin: 11 g des letzteren gaben 5,5 g Bariumsalz der Dinitrophthalsäure, welche in gleicher Weise, wie oben als 3,5-Dinitrosäure charakterisiert wurde.

Schließlich wurde das 1,3-Dinitrotetralin aus dem Trinitro-Dinitrotetralin-Eutektikum folgender Art isoliert: 5,5 g des letzteren werden in eine Mischung von 300 g Aceton und 15 g Kaliumpermanganat unter Rühren eingetragen, es scheidet sich Braunstein ab und die Lösung entfärbt sich. Die filtrierte Acetonlösung hinterließ 3,5 g Krystalle, aus denen durch Umkrystallisieren aus Alkohol 2,3 g reines 1,3-Dinitrotetralin gewonnen wurden, Schmelzp. 95°; Analysen:

0,344 g gaben 0,3414 CO_2 und 0,0670 H_2O.
0,1582 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 170 und 757,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$	Gef.
C	54,01	53,95
H	4,50	4,31
N	12,60	12,50

Auch Mol.-Gewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung und $TiCl_3$-Titration gaben die der Formel $C_{10}H_{10}(NO_2)_2$ entsprechenden Werte. Es ist also unter diesen Bedingungen nur der Trinitrokörper des Eutektikums der oxydativen Spaltung anheimgefallen; letzterer wird dabei anscheinend zu *Trinitrohydrozimtcarbonsäure* aufgespalten:

$$(NO_2)_2C_6H{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2\ \ CH_2\end{matrix} + 5O = (NO_2)_2C_6H{<}\begin{matrix}COOH\ \ COOH\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix},$$

wie aus der Analyse eines auf dem Platinblech sehr heftig verpuffenden, *sauren Kaliumsalzes* hervorgeht,

Digitized by Google

welches wir aus den sauren Mutterlaugen einer Oxydation des Trinitroeutektikums in Permanganat-Eisessiglösung erhielten. Das Salz ist unlöslich in Alkohol und bildet gelbe Krystalle, wurde aber nur mit etwa 10 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten:

0,1522 g brauchten 4,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,2685 g gaben 0,0650 SO_4K_2.
0,03044 g brauchten bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,083 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

Berechnet für $C_{10}H_6N_3O_{10}K$		Gef.
NaOH	10,9	11,39
K	10,63	10,85
Molgew.	367	368,8

Die Ortsbestimmung des 1,3-Dinitrotetralins beruht auf seiner Oxydation zu 3,5-Dinitrophthalsäure (s. o.) und seiner Reduktion zu 1,3-Diamino-, 1-Nitro-3-amino- und 1-Amino-3-nitrotetralin (s. Einleitung u. w. u.).

III. 1,2,4-Trinitrotetralin (Formel VIII).

1,3-Dinitrotetralin läßt sich nicht weiter nitrieren, wie schon aus den obigen Versuchen über die Nitrierung des Eutektikums aus 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin deutlich hervorgeht. Es wurde der Versuch jedoch noch einmal mit *reinem* 1,3-Dinitrotetralin wiederholt: 3,3 g des letzteren wurden mit 1,3 g Salpetersäure (83 prozentig) und 3 g rauchender Schwefelsäure (15 Proz. freies SO_3) erst auf 40°, dann allmählich bis 80° unter ständigem Schütteln mehrere Stunden erwärmt; bei den höheren Temperaturen wurde etwas Stickoxydentwicklung bemerkbar, daher wurde schließlich die Reaktion abgebrochen, die Mischung auf Eis gegossen, gewaschen, der Niederschlag getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, es wurden so 2,2 g ganz reines unverändertes 1,3-Dinitrotetralin vom Schmelzp. 95° zurückgewonnen. — Anders verhält sich das 1,2-Dinitrotetralin, wie gleichfalls schon aus der Nitrierung des Eutektikums zu schließen war:

22 g 1,2-Dinitrotetralin wurden mit 9 g Salpetersäure (83 prozentig) und 20 g rauchender Schwefelsäure

Digitized by Google

(15 Proz. freies SO_3) versetzt, Selbsterwärmung trat nicht ein, bei allmählichem Erwärmen auf 40—70° und Schütteln wird das Nitroprodukt zähflüssig, nach etwa 1 Stunde wurde die Reaktion abgebrochen, das Nitroprodukt erstarrt, so daß die Abfallsäure abgesaugt werden kann. Ausbeute an gewaschenem und getrocknetem Trinitrotetralin 26,5 g. Zur Reinigung wird aus der 5fachen Menge Alkohol-Eisessig (15:1) umkrystallisiert, auch ein Gemisch gleicher Teile Eisessig und technischer Ameisensäure ist ein vortreffliches Krystallisationsmittel (auf 6 Tle. Nitrokörper 20 Tle. Gemisch). Der Schmelzpunkt des so gereinigten 1,2,4-Trinitrotetralins (20 bis 22 g) ist 94,5—95°. Das auch noch theoretisch mögliche Isomere 1,2,3-Trinitrotetralin entsteht anscheinend also nicht.

0,0312 g verbrauchen bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,119 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_9N_3O_6$	Gef.
Molgew.	267	264,3

Der Stellungsbeweis beruht auf der Reduktion dieses Trinitrokörpers zu 1,2,4-Triaminotetralin (s. w. u.). Im übrigen wird seine weitere Untersuchung fortgesetzt.

IV. Reduktionsprodukte der Nitrotetraline, Nitroamino- und Dinitroaminotetraline.

A. *1,1-Hydrazotetraline* (Formel VI) und *Tetralidin* (XIII)

35,4 g 1-Nitrotetralin werden in 75 ccm Benzol und 300 ccm Alkohol gelöst und unter Rühren und Rückflußkühlung 40 g Zinkstaub (72 prozentig) in die siedend heiße Lösung eingerührt, sowie allmählich eine Lösung von 24 g Ätznatron in Alkohol hinzugefügt. Die Lösung färbt sich gelb, braun, rot, schließlich wird sie wieder farblos, wofür eventuell noch Nachtragen von etwas Zinkstaub nötig ist. Durch Abkühlen wird nun der Hydrazokörper abgeschieden und abgesogen. Zur Abtrennung vom Zinkschlamm wird der Hydrazokörper mit kaltem

Digitized by Google

Wasser abgeschlämmt, wieder abgesogen und nach Trocknen aus Essigester umkrystallisiert. Aus der Alkohol–Benzolmutterlauge wird durch Einengen auch noch etwas 1,1-Hydrazotetralin gewonnen, Ausbeute 26 g; lange feine, farblose Nadeln, Schmelzp. 181—183°, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol, Eisessig, Aceton, Essigester, in reinem Zustande luft- und lichtbeständig, der Schmelzfluß färbt sich orange:

0,2221 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 17° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2$	Gef.
N	9,59	9,52

Durch Oxydation mit Permanganat wird der Hydrazokörper quantitativ in *1,1-Azotetralin* $C_{10}H_{11}[1]N{:}N[1]C_{10}H_{11}$ verwandelt: 14,6 g Hydrazotetralin; in 146 ccm Aceton gelöst, wurden mit 5 g in Aceton gelöstem Kaliumpermanganat versetzt, erwärmt, vom MnO_2 filtriert, eingeengt, Ausbeute 14,2 g. Glänzende, granatrote lange Nadeln, Schmelzp. 190—191°, nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin; schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, etwas leichter in Ligroin, leicht in Benzol.

Wenn zu der oben beschriebenen Reduktion des 1-Nitrotetralins schlecht wirksamer Zinkstaub verwendet wird, so erhält man neben dem Hydrazotetralin mehr oder weniger Azo- und *1,1-Azoxytetralin* $C_{10}H_{11}[1]N_2O[1]C_{10}H_{11}$, welches letztere zuweilen sogar das Hauptprodukt der Reduktion bildete, alsdann dem Zinkstaubschlamm durch Essigesterextraktion entzogen und aus Benzol bequem umkrystallisiert werden kann. Strohgelbe, derbe Krystallnadeln, Schmelzp. 184°, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Benzol, Ligroin und Essigester. Das 1,1-Azoxytetralin ist relativ schwerer weiter zu reduzieren, als Azo- und Hydrazotetralin:

0,1022 g gaben 0,2942 CO_2 und 0,0716 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O$	Gef.
C	78,4	78,5
H	7,2	7,8

Digitized by Google

Tetralidin: 10 g 1,1-Hydrazotetralin wurden mit Aceton befeuchtet und mit 50 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt; die anfangs entstehende Lösung scheidet sehr bald das in überschüssiger HBr-Säure schwer lösliche Bromhydrat des 1,1-Tetralidins $NH_2[4]C_{10}H_{10}.C_{10}H_{10}[4]NH_2$ ab, das aber auf Wasserzusatz wieder in Lösung geht. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung fällt das äußerst schwer lösliche *Chlorhydrat* des 1,1-Tetralidins aus, Ausbeute 11 g, während eine isomere Base in Lösung bleibt und aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge ausgefällt wird, Ausbeute 1 g. Das freie 1,1-Tetralidin erhält man aus dem Chlorhydrat durch Digerieren mit Natronlauge in der Wärme, Schmelzp. 153—154°, nach Umkrystallisieren aus Ligroin, schwer löslich in Äther, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leichter löslich. Das freie Tetralidin färbt sich an der Luft braun, die Salze sind stabiler, das Dichlorhydrat ist auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich, das *Sulfat* ist leichter löslich, das *Phosphat* ist aus Wasser gut krystallisierbar in feinen Nadeln oder glänzenden Blättchen. Das *Bromhydrat* krystallisiert gut aus Bromwasserstoffsäure. Die Salze wurden durch direkte Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein, das Phosphat durch Fällung analysiert:

0,2998 g Chlorhydrat brauchten 15,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2.2HCl$	Gef.
Molgew.	365,00	361,2

0,4308 g Bromhydrat brauchten 19,00 $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2.2HBr$	Gef.
Molgew.	454,0	453,5

0,2930 g Phosphat gaben 0,1328 $P_2O_7Mg_2$.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2.2PO_4H_3$	Gef.
Molgew.	488,0	491,0

Das neben dem Tetralidin bei der Umlagerung des 1,1-Hydrazotetralins entstehende Amin bildet feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 216°, ist luftbeständig, sein Chlor-

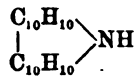
Digitized by Google

hydrat ist in Wasser leicht löslich, krystallisiert bei starkem Eindampfen:

0,1554 g brauchten 8,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2.2HCl$	Gef.
Molgew.	365,0	361,4

Beim Erhitzen des Chlorhydrats spaltet dieses im Gegensatz zum Tetralidinchlorhydrat leicht Chlorammonium ab, und es entsteht eine Schmelze, welche in Benzollösung mit Pikrinsäure ein krystallinisches braunes Pikrat liefert; dieses letztere Produkt ist daher wahrscheinlich Ditralylenimid



und das Diamin *1, 1'-Diamino-2, 2'-ditetralyl* $NH_2[1]C_{10}H_{10}[2,2']C_{10}H_{10}[1']NH_2$.

Tetralidin ist leicht diazotierbar und gibt mit den üblichen Kupplungsprodukten substantive Azofarbstoffe:

1. Naphthionsäure . . . . dunkelroter Niederschlag.
2. α-Naphtholsulfosäure N.W. rotbraune Färbung, färbt blaustichig rot.
3. Croceinsäure . . . . . rotbraune Färbung, färbt schwach rot.
4. H-Säure . . . . . rotbraune Färbung (alkalische Lösung) färbt blau.
5. Salicylsäure . . . . . brauner Niederschlag, färbt orangegelb.
6. Chromotropsäure . . . . dunkelbrauner Niederschlag, färbt blauviolett.
7. β-Aminonaphtholsulfosäure brauner Niederschlag (alkalisch gekuppelt), färbt schwachviolett.
8. G-Säure . . . . . roter Niederschlag, färbt scharlachrot.

4,4'-Dihydrazino-1,1'-ditetralyl $[NH_2NH[4]C_{10}H_{10}[1]]_2$: 10 g Tetralidinchlorhydrat in 56 ccm 3,5 prozentiger Salzsäure werden mit 40 ccm 10 prozentigem Natriumnitrit diazotiert und mit 26 g Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt; das Dihydrazinochlorhydrat scheidet sich als zinnhaltiger Niederschlag aus, wird in heißem Wasser gelöst, entzinnt, eingedampft und durch konz. Salzsäure gefällt, Ausbeute 8,5 g. Das freie Hydrazin, mit Ammo-

Digitized by Google

niak aus der Lösung des Chlorhydrates ausgeschieden, ist unbeständig. Analyse des Chlorhydrates:

0,4984 g gaben durch Oxydation mit Kupfersulfat 58,2 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}N_4 . 2HCl$	Gef.
N	14,19	13,57

4,4'-Diäthoxy-1,1'-ditetralyl $[(C_2H_5O)[4]C_{10}H_{10}[1]]_2$. 5 g Tetralidin, in 120 ccm Alkohol gelöst, wurden mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis das ausfallende Sulfat des Amins heiß in Lösung gebracht war, und mit einer höchstkonzentrierten Lösung von 2,5 g Natriumnitrit versetzt; es trat in der Hitze alsbald lebhafte N_2-Entwicklung ein, und es schieden sich 4,5 g grauer krystallinischer Niederschlag ab, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 173° bildete, auch Eisessig eignete sich zur Krystallisation:

0,1326 g gaben 0,4002 CO_2 und 0,0992 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_2$	Gef.
C	82,30	82,19
H	8,60	8,36

B. *Reduktion des 1- und 2-Nitrotetralingemisches, Trennung des Amingemisches.*

1. 1062 g frisch fraktioniertes, hellgelbes 1- und 2-Nitrotetralin werden in ein Gemisch von 400 ccm Tetralin und 30 g Katalysator eingetragen, im Rührautoklaven auf 10—20 Atm. H_2-Druck gebracht und erwärmt. Bei 120° beginnt die Reduktion und verläuft unter Selbsterwärmung sehr rasch, so daß sie innerhalb etwa 2 Stunden beendet ist. Das Gemisch wird noch warm aus dem Autoklaven in 2,5 Liter norm-Salzsäure von 60—70° gebracht, vom Katalysator heiß abgesogen, und die Tetralinschicht event. noch einige Male mit etwas Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der vom Tetralin abgelassenen, zweckmäßig noch einmal mit Benzol nachgewaschenen Chlorhydratlösung krystallisieren beim Erkalten 600 g Salz aus, welches hauptsächlich aus 2-Amino-

Digitized by Google

tetralinchlorhydrat besteht. Dieses wird scharf abgesogen und abgepreßt und nochmals aus der dreifachen Menge Wasser umkrystallisiert; man erhält so 370 g 2-Aminotetralinchlorhydrat in großen Krystallblättern, dessen Reinheit durch den „Acetylschmelzpunkt" (s. o.) 104—105° festgestellt wurde. Aus den beiden Mutterlaugen dieses Salzes, welche nunmehr an 1-Aminotetralinchlorhydrat angereichert sind, wird das Basengemisch in Freiheit gesetzt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Amine werden nun mit etwa der 10 fachen Menge warmen Wassers emulgiert und mit der für Bildung des neutralen Salzes $(C_{10}H_{11}NH_2)_2.CH_2(SO_3H)_2$ berechneten Menge Methionsäure[1]) in Lösung versetzt. Das Gemisch der methionsauren Salze krystallisiert beim Erkalten fast restlos aus, wird abgesogen, getrocknet und bei 50° mit 96 prozentigem Alkohol so lange digeriert, bis der ungelöst gebliebene Rest vermittelst des „Acetylschmelzpunktes" (s. o.) sich als reines 2-Aminotetralinmethionat $(C_{10}H_{11}[2]NH_3SO_3)_2CH_2$ erweist, von welchem derart noch 100 g gewonnen werden (Acetylschmelzpunkt 104–105°). Aus der warmen alkoholischen Lösung krystallisiert 1-Aminotetralinmethionat $(C_{10}H_{11}[1]NH_3SO_3)_2CH_2$, welches sich nach Umkrystallisieren aus der 10 fachen Menge Wasser durch den „Acetylschmelzpunkt" 154–156° als rein erweist (Ausbeute 280 g). Die Mutterlaugen werden in gleicher Weise weiter aufgearbeitet, bis die Zerlegung der Amine beendet ist.

2. Das Tetralinaminotetralingemisch wird, wenn die Reduktion quantitativ verlaufen ist[2]), nach Abtrennung vom Katalysator und dem Reaktionswasser sorgfältig

---

[1]) Herstellung der Methionsäure vgl. G. Schroeter, diese Annalen 418, 183 (1919).

[2]) Ist die katalytische Reduktion infolge etwaiger Verunreinigung des Nitrotetralingemisches nicht ganz befriedigend verlaufen, so schüttelt man, wie bei dem Verfahren nach 1. mit Salzsäure aus und trennt erst durch Krystallisation einen Teil des 2-Aminotetralinchlorhydrates ab und verfährt mit den Mutterlaugen wie oben.

Digitized by Google

fraktioniert und das so gereinigte Gemisch von 1- und 2-Aminotetralin nach den bei den beiden Aminotetralinen beschriebenen Methoden in 1- und 2-Acetaminotetralin verwandelt. Dieses Gemisch wird dann in der 8—9fachen Menge Toluol heiß gelöst, das viel schwerer lösliche 1-Acetaminotetralin krystallisiert dann rein aus. Das Mutterlaugenprodukt, welches noch immer neben dem 2-Acetaminotetralin einige Prozente 1-Acetaminotetralin enthält, wird verseift und durch Krystallisation aus Wasser das reine 2-Aminotetralinchlorhydrat gewonnen.

C. *1-Aminotetralin* (Formel XVI).

Zur Herstellung reinen 1-Aminotetralins ist es am bequemsten, von reinem 1-Nitrotetralin (s. o.) auszugehen, dessen katalytische Reduktion in ebenderselben Weise bewirkt wird, wie bei dem Gemisch der Nitrotetraline. Bei gut geleiteter Reduktion ist es dann nicht nötig, das entstandene Amin mit Salzsäure auszuschütteln, sondern es wird nach Abtrennung vom Katalysator und dem Reaktionswasser unmittelbar durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Farbloses, nicht erstarrendes, an der Luft sich rötlich bis braun färbendes Öl, Siedepunkt 146° unter 12 mm Druck. Die von Bamberger und Althausse[1]) für das ar-Tetrahydro-α-naphthylamin, das Hauptreduktionsprodukt von α-Naphthylamin mit Natrium und Amylalkohol, angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen des 1-Aminotetralins überein.

Das *1-Aminotetralinchlorhydrat* $C_{10}H_{11}[1]NH_3Cl$ ist in Wasser leichter als das 2-Aminotetralinchlorhydrat löslich, es bildet in reinem Zustande farblose Krystallblätter. Durch überschüssige Salzsäure wird es aus der wäßrigen Lösung ausgefällt. Das *1-Aminotetralinmethionat* $CH_2(SO_3 . NH_3[1]C_{10}H_{11})_2$ bildet farblose Krystallblätter in heißem Wasser etwa 1:20 löslich, in kaltem 1:60, in Alkohol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1789 (1888); vgl. ferner Zeitschr. f. physik. Chem. 79, 1 (1912); Journ. chem. soc. 101, 1008 (1912).

Digitized by Google

etwa 6 mal so stark löslich als 2-Aminotetralinmethionat. Das *Sulfat des 1-Aminotetralins* ist gleichfalls in Wasser schwer löslich.

Mit Phthalsäureanhydrid in Acetonlösung bildet 1-Aminotetralin in ätherischer Lösung *1-Tetralylphthalamidsäure* $C_{10}H_{11}[1]NH.COC_6H_4COOH$, das unter Selbsterwärmung als weißes Krystallpulver ausfällt; kann aus Alkohol umkrystallisiert werden und bildet dann farblose Nadeln, Schmelzp. 182—184° unter Zersetzung.

0,1852 g brauchten 6,25 $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber.	Gef.
Molgew.	295,0	296,0

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, etwa auf 200°, spaltet die 1-Tetralylphthalamidsäure Wasser ab und wird in Alkali unlöslich, indem sie *1-Tetralylphthalimid* $C_{10}H_{11}[1]N(CO)_2C_6H_4$, Schmelzp. 148—150°, lange, farblose Nadeln aus Alkohol bildet.

0,1609 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_2N$	Gef.
N	5,45	5,32

1-Acetaminotetralin $C_{10}H_{11}[1]NHCOCH_3$.

1. Die Lösung von 1-Aminotetralinchlorhydrat wird mit Natriumacetat versetzt, wobei die Base sich größtenteils ausscheidet, und mit Essigsäureanhydrid im geringen Überschuß geschüttelt, das entstehende Acetylprodukt scheidet sich zunächst krümlig aus und wird mit der Flüssigkeit im Mörser verrieben, bis es ein farbloses Pulver bildet.

2. Gleiche Gewichtsteile 1-Aminotetralin und Eisessig werden 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der beim Erkalten erstarrende Kolbeninhalt wird mit Wasser verrieben und abgesogen; falls das Produkt noch etwas schmierig geblieben ist, wird es einer Nachbehandlung in wäßriger Suspension mit etwas Essigsäureanhydrid unterworfen. Zur völligen Reinigung aus 60 prozentigem Spiritus umkrystallisiert, bildet es lange, farblose Nadeln

Digitized by Google

vom Schmelzp. 156°. Es ist in Alkohol leichter, in Äther und in Toluol schwerer löslich als das 2-Acetaminotetralin. Es ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

1-Acetmethylaminotetralin $C_{10}H_{11}[1]N\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}$: 9,45 g 1-Acetaminotetralin (50 Millimol) werden in 100 ccm Toluol heiß gelöst und 1,15 g Natrium (50 Milliatom) als feiner Draht eingepreßt. Beim Erwärmen zerfällt der Natriumdraht, und es bildet sich Natriumacettetralid $C_{10}H_{11}NNa.COCH_3$ als weißes Pulver. Man gibt nun 7 g Dimethylsulfat (kleiner Überschuß) hinzu und kocht 1—2 Stunden am Rückflußkühler. Das Na-Salz geht zunächst in Lösung, dann scheidet sich methylschwefelsaures Natrium als gallertartiger Niederschlag aus. Letzterer wird abfiltriert, das Toluol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, das Destillat erstarrt in der Vorlage, bildet nach Umkrystallisieren aus Petroläther farblose Nadeln, Schmelzp. 70—72° und siedet unter 11 mm Druck bei 182—185°, ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich.

0,1205 g gaben 0,3412 CO_2 und 0,0912 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{17}ON$	Gef.
C	76,84	76,58
H	8,37	8,39

D. *2-Aminotetralin* (Formel XVII).

Auch dieses Amin wird am bequemsten aus reinem 2-Nitrotetralin durch katalytische Reduktion in der bei der Reduktion des Nitrotetralingemisches angegebenen Weise erhalten; da die Reduktion des 2-Nitrotetralins leichter erfolgt als die des 1-Nitrotetralins, so kann man, wie früher schon angegeben, auch darauf eine Trennung des Nitrotetralingemisches aufbauen. — Die entweder, wenn von reinem 2-Nitrotetralin ausgegangen wird, unmittelbar gewonnene oder aus ihren Salzen, Chlorhydrat und Methionat (s. o.) oder der Acetylverbindung,

Digitized by Google

welche bei der Trennung der isomeren Amine gewonnen werden, in Freiheit gesetzte Base siedet unter 13 mm Druck bei 147—148°, also fast ebenso wie das 1-Aminotetralin, erstarrt aber in der Vorlage zu farblosen Nadeln vom Schmelzp. 38,5—39,5° und zeigt somit die von Bamberger und Kitschelt[1]) für das bei der Reduktion von β-Naphthylamin mit Natrium und Amylalkohol in kleiner Menge entstehende ar-Tetrahydro-β-naphthylamin angegebenen Eigenschaften. Scharwin[2]) hat später das Amin aus einem der wenigen schon früher aus Tetrahydronaphthalin unmittelbar gewonnenen Derivaten, nämlich aus Tetrahydronaphthylmethylketon durch Beckmannsche Umlagerung von dessen Oxim erhalten.

Das *2-Aminotetralinchlorhydrat* $C_{10}H_{11}[2]NH_3Cl$ bildet große, farblose Blätter, in kaltem Wasser schwer, in heißem 1 : 3 löslich. — Das *2-Aminotetralinmethionat* $(C_{10}H_{11}[2]NH_3 . SO_3)_2CH_2$ bildet Krystallblätter, die in Wasser nicht ganz so schwer löslich sind als das 1-Aminotetralinmethionat, in Alkohol aber 6 mal schwerer löslich sind als dieses (s. Trennung der Amine). Die *2-Aminotetralinsulfate* sind in Wasser schwer löslich.

2-Tetralylphthalamidsäure $C_{10}H_{11}[2]NH.COC_6H_4COOH$: 14,7 g 2-Tetralylamin, in 50 ccm Äther, und 14,8 g Phthalsäureanhydrid, in 80 ccm Aceton gelöst, wurden vereinigt und gaben unter Selbsterwärmung alsbald einen Krystallbrei der Amidsäure, welche nach Umkrystallisieren aus Alkohol, in einer Ausbeute von 27 g, in langen, glänzenden Nadeln erhalten wird, die bei 156,5—158,5° unter Wasserabspaltung schmelzen:

0,1852 g brauchten 6,25 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

0,1532 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_3$	Gef.
Molgew.	295,0	296,0
N_2	4,80	5,14

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 882 (1890); vgl. auch Journ. chem. soc. **81**, 900 (1902); **85**, 736 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2511 (1902).

Digitized by Google

Durch schnelles Erhitzen auf etwa 185° spaltet die Säure ein Mol Wasser ab und geht in das alkaliunlösliche *2-Tetralylphthalimid* $C_{10}H_{11}[2]N(CO)_2C_6H_4$, Schmelzpunkt 169—171°, über, das aus Alkohol oder Eisessig in schönen Nadeln krystallisiert:

0,1558 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$	Gef.
N_2	5,45	5,07

2-Acetaminotetralin $C_{10}H_{11}[2]NH.COCH_3$ ist bisher, wie oben erwähnt, nur von Scharwin (l. c.) durch Beckmannsche Umlagerung von 2-Acetyltetralinoxim, Tetrahydronaphthylmethylketoxim, erhalten worden. Aus 2-Aminotetralinchlorhydrat erhält man es in derselben Weise wie das 1-Acetaminotetralin mittels Natriumacetatlösung und Essigsäureanhydrid und es dient, in dieser Weise hergestellt, wie das 1-Acetaminotetralin, zur Feststellung des Reinheitsgrades der Amine bei der Trennung der Isomeren („Acetylschmelzpunkt" s. o.). Durch Eisessig wird 2-Aminotetralin leichter acetyliert wie 1-Aminotetralin, wodurch auch eine Trennung des Gemisches der isomeren Amine erzielt werden kann: 14,7 g 2-Aminotetralin (100 Millimol) und 14,7 g Eisessig werden 6 bis 8 Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten, dann die Flüssigkeit in dünnem Strahl unter Rühren in 200 ccm Wasser gegossen, das sich pulvrig abscheidende Rohprodukt zeigt nach gründlichem Absaugen, Abgießen, Waschen und Trocknen bereits den Schmelzp. 102—104°, so daß eine Nachbehandlung mit Essigsäureanhydrid, wie sie beim ersten Produkt meist nötig ist (s. o.), sich hier erübrigt. Nach Umkrystallisieren aus etwa 70 prozentigem Spiritus schmilzt das 2-Acetaminotetralin bei 107°; Ausbeute an reinem Produkt 18 g.

2-Acetmethylaminotetralin $C_{10}H_{11}[2]N\begin{matrix}CH_3\\COCH_3\end{matrix}$: 9,4 g 2-Acetaminotetralin (50 Millimol) werden in 30 ccm Toluol gelöst, mit 1,15 g Natrium in feiner Drahtform (50 · 1 g

Digitized by Google

atom) erwärmt, bis letzterer zum pulvrigen Na-Salz $CH_3CONNaC_{10}H_{11}$ zerfallen ist, und dann mit 7 g Dimethylsulfat behandelt. Die vom gebildeten methylschwefelsauren Natrium abfiltrierte Toluollösung wird fraktioniert destilliert; unter 12 mm Druck geht das 2-Acetmethylaminotetralin bei 178—180° über, das Destillat erstarrt und bildet aus Benzin Nadeln vom Schmelzp. 67—69°, und ist, wie das stellungsisomere Produkt in den anderen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich.

0,1518 g gaben 9,1 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{17}NO$	Gef.
N_2	6,89	6,94

E. *1-Amino-4-nitrotetralin* (Formel XXXVIII).

Dieses Produkt ist zwar schon von Green und Rowe (l. c.) kürzlich beschrieben worden, da wir aber bei der Aufarbeitung Abweichungen von den Resultaten der genannten Forscher zu verzeichnen haben, muß hier unsere Arbeitsweise beschrieben werden. — Wenn man in die auf 0° gekühlte Lösung von 38 g 1-Acetaminotetralin (200 Millimol) in 40 g konz. Schwefelsäure ein Nitriergemisch aus 20,7 g Salpetersäure (D = 1,4) und 27 g konz. Schwefelsäure so einträgt, daß die Reaktionstemperatur nicht über + 10° steigt, so scheiden sich die Nitrierungsprodukte zum Teil krystallinisch aus der Säure aus. Da aber die getrennte Aufarbeitung von Krystallen und Mutterlauge keine Vorteile bot, andererseits bei Schwefelsäureüberschuß und Anwendung verdünnterer Salpetersäure die Ausbeute an krystallinischen Produkten besser wurde, haben wir später folgender Art gearbeitet: 19 g 1-Acetaminotetralin (100 Millimol) werden in 100 g konz. Schwefelsäure gelöst und bei unter 0° gehaltener Temperatur Nitriersäure aus 18 ccm 30prozentiger Salpetersäure und 18 ccm konz. Schwefelsäure innerhalb 1 Stunde unter Rühren zugetropft. Das auf Eis gegossene und mit Wasser gründlich gewaschene pulvrige

Digitized by Google

rohe Nitrierungsprodukt wiegt trocken 20 g. Das rohe Nitroprodukt wurde mit Titantrichlorid titriert, um festzustellen, ob die Nitrierung vollständig vor sich gegangen war: 0,0607 g brauchten 0,086 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$; berechnet für eine NO_2-Gruppe Molgew. = 234, gefunden 236,8. Die Nitrierung war also vollständig.

Die 20 g Rohprodukt wurden in 100 ccm heißem Alkohol (96prozentig) gelöst, beim Erkalten krystallisierten 13,5 g eines Produktes vom Schmelzp. 150—160°, die restierende Mutterlauge I wird zurückgestellt. Die 13,5 g gaben nach nochmaligem Umkrystallisieren 9 g farblose oder schwach gelbliche Nadeln vom konstanten Schmelzp. 175—176°, die sich als reines 4-Nitro-1-acetaminotetralin erweisen, und eine Mutterlauge II. Letztere scheidet beim Stehen noch 2 g Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren 0,7 g reines 2-Nitro-1-acetaminotetralin, Schmelzp. 184—185° (s. w. u.), und eine Mutterlauge III liefern. Die Mutterlaugen II und III werden vereinigt, zur partiellen Verseifung der Acetylverbindungen mit konz. Salzsäure 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, nach Abdestillieren des Alkohols in Wasser gegossen und das orangefarbene feste Produkt nach dem Trocknen mit Äther extrahiert, dabei hinterbleiben noch 1 g Krystalle vom Schmelzp. 184—185°, die sich als unverseiftes 2-Nitro-1-acetaminotetralin erweisen. Der ätherische Extrakt gibt beim Einleiten von HCl 1,5 g farblose Chlorhydrate, aus denen durch Acetylieren und Umkrystallisieren der Acetylprodukte noch 0,7 g 4-Nitro-1-acetaminotetralin, Schmelzp. 175—176°, erhalten wurden. — Die Mutterlauge I schied beim Stehen eine kleine Menge Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren den konstanten Schmelzp. 191,5—193° zeigten, also das dritte isomere 3-Nitro-1-acetaminotetralin sein mußten. Die hiervon abfiltrierte Mutterlauge IV wurde gleichfalls behufs partieller Verseifung der Acetylprodukte 15 Minuten mit konz. Salzsäure gekocht und behandelt wie oben: der Äther enthielt 3 g, der Rückstand war 1 g

Digitized by Google

2-Nitro-1-acetaminotetralin, Schmelzp. 184—185°. Aus dem Ätherextrakt wurden in derselben Weise wie oben 1 g reines 4-Nitro-1-acetaminotetralin isoliert. Insgesamt waren demnach erhalten worden:

10,7 g	1,4-Produkt,	Schmelzp.	175—177°
2,3 „	1,2- „	„	184—185°
0,2 „	1,3- „	„	191,5—193°
Summa 13,2 g			

Das in den Mutterlaugen bleibende Restprodukt konnte nur allmählich zum Krystallisieren gebracht werden, so daß seine weitere Aufarbeitung zu langwierig wurde.

Das 4-Nitro-1-acetaminotetralin $NO_2[4]C_{10}H_{10}[1]NH.COCH_3$ kann aus Alkohol, Aceton und Benzol umkrystallisiert werden, in Tetrachlorkohlenstoff ist es schwer löslich.

0,1528 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3N_2$	Gef.
N	11,96	12,12

Zur Verseifung wird das 1-Acetamino-4-nitrotetralin mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure etwa 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann die Lösung mit Wasser verdünnt, der entstehende gelbe Niederschlag abgenutscht und aus Alkohol umkrystallisiert. Das *1-Amino-4-nitrotetralin* krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 114—116°. Es löst sich in konz. Salzsäure in der Wärme, und beim Erkalten krystallisiert *1-Amino-4-nitrotetralinchlorhydrat* aus, welches farblose Nadeln bildet, aber durch Wasser vollkommen hydrolytisch gespalten wird unter Abscheidung des gelben Amins.

0,1532 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2N_2$	Gef.
N	14,58	14,84

F. *1-Amino-2-nitrotetralin* (Formel XL).

Die Isolierung des 1-Acetamino-2-nitrotetralins aus den Mutterlaugen des 1-Acetamino-4-nitrotetralins ist oben beschrieben worden; es krystallisiert aus Alkohol

Digitized by Google

in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 184—185°. Den organischen Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich wie das 1,4-Derivat. Es wird jedoch schwieriger verseift als das letztere, worauf z. T. die Trennung der Mutterlaugenprodukte (s. o.) ermöglicht wurde. Durch längeres Kochen mit überschüssiger alkoholisch-wäßriger Salzsäure wird das 1-Acetamino-2-nitrotetralin jedoch auch glatt verseift und liefert das 1-Amino-2-nitrotetralin, das aus Alkohol in langen orangefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 87—88° krystallisiert. Auch dieses Amin bildet in konz. Salzsäure ein *farbloses* krystallinisches *Chlorhydrat*, das durch Wasser hydrolysiert wird. Die Analyse des 1-Acetamino-2-nitrotetralins ergab:

0,1541 g gaben 16 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.
0,1589 g „ 0,3464 CO_2 und 0,0814 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3N_2$	Gef.
C	61,53	61,45
H	5,98	5,92
N	11,96	12,07

Die Analyse des 1-Amino-2-nitrotetralins ergab:

0,1320 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0.230 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gef.
Molgew.	192	192,8

G. *1-Amino-3-nitrotetralin* (Formel XLII).

1. Das 1-Acetamino-3-nitrotetralin $CH_3CONH[1]C_{10}H_{10}[3]NO_2$ wird, wie oben angegeben, nur in geringer Menge bei längerem Stehen der alkoholischen Mutterlauge I von der Krystallisation des rohen Nitrierungsproduktes des 1-Acetaminotetralins abgeschieden. Seine Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln unterscheidet sich nicht wesentlich von der der beiden stellungsisomeren Derivate des 1-Acetaminotetralins. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 193° und gibt in Mischung mit den Stellungsisomeren starke Schmelzpunktsdepressionen, wodurch die Verschiedenheit von jenen und damit die 1,3-Stellung der Substituenten erwiesen ist:

Digitized by Google

0,1400 g verbrauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,1990 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

0,1326 g gaben 0,2981 CO_2 und 0,0747 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3N_2$	Gef.
Molgew.	234	236
C	61,53	61,33
H	5,98	6,30

Das dieser Acetverbindung entsprechende freie 1-Amino-3-nitrotetralin $NH_2[1]C_{10}H_{10}[3]NO_2$ erhält man bequem durch partielle Zinnchlorürreduktion des 1,3-Dinitrotetralins.

2. 44 g 1,3-Dinitrotetralin $C_{10}H_{10}[1,3](NO_2)_2$ (200 Millimol) wurden in 400 ccm Eisessig gelöst, mit HCl gesättigt und 150 g Zinnchlorür (600 Millimol, titriert), in 200 ccm mit HCl gesättigten Alkohols gelöst, unter Rühren und mäßigem Kühlen tropfenweise hinzugefügt. Nach Verbrauch des Zinnchlorürs (Tupfen mit Jodstärke) wurde im Vakuum auf etwa 50 ccm eingeengt; durch Verdünnen mit Wasser wurden 6,8 g unverändertes 1,3-Dinitrotetralin abgeschieden. Das Filtrat von letzterem wird in überschüssige Natronlauge eingegossen behufs Abscheidung der entstandenen Amine; diese werden in Äther aufgenommen und der ätherischen Aminlösung zunächst durch Schütteln mit 75 ccm $^n/_2$-Salzsäure das stärker basische 1,3-Diaminotetralin, von dem eine dem rückgewonnenen Dinitrotetralin äquivalente Menge gebildet war, entzogen. Von diesem Diamin wurde aus der salzsauren Lösung mit Natriumacetat 4,5 g ausgeschieden und durch Überführung in das bei 245—246° schmelzende 1,3-Diacetdiaminotetralin (s. w. u.) identifiziert. Nach Ausschüttlung des Diamins wurde nun in die ätherische Lösung der Nitraminotetraline HCl eingeleitet, wodurch 32 g Nitraminchlorhydrate als weißes Krystallpulver ausgefällt wurden. Durch Umkrystallisieren dieses Salzes aus 150 ccm norm-Salzsäure wurden 19 g reines 1-Amino-3-nitrotetralinchlorhydrat erhalten, dessen HCl-Gehalt in viel Wasser abgespalten wird, so daß das Chlorhydrat mit Natronlauge und Phenolphthalein

titrierbar war; jedoch ist dieses Chlorhydrat nicht so leicht hydrolysierbar, wie die o- und p-Nitramine dieser Reihe.

0,6805 g brauchten 29,5 $^n/_{10}$-Natronlauge.

Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$.HCl		Gef.
Molgew.	228,5	230

Die freie Base, das 1-Amino-3-nitrotetralin, wird aus dem Chlorhydrat mit Na-Acetatlösung in Freiheit gesetzt und bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzp. 78°. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Nitramin das gleiche 1-Acetamino-3-nitrotetralin, welches sich unter den Nitrierungsprodukten des 1-Acetaminotetralins befindet; zwar war der Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 60prozentiger Essigsäure auf 194—195° gestiegen, doch gab das Produkt mit dem auf anderem Wege gewonnenen, bei 193° schmelzendem Präparat keine Depression, während die anderen Nitroacetamine damit starke Schmelzpunkterniedrigung gaben. — Aus der salzsauren Mutterlauge des 1-Amino-3-nitrotetralinchlorhydrates (s. o.) krystallisiert beim Eindampfen noch weiteres Chlorhydrat aus. Jedoch besteht dieses hauptsächlich aus dem erheblich leichter löslichen HCl-Salz des 1- (bzw. 2-) Nitro-3- (bzw. -4-) aminotetralins; dies wurde bewiesen durch Umwandlung in die Acetylverbindung, Umkrystallisieren der letzteren aus Alkohol und Prüfung des Schmelzpunktes und der Mischschmelzpunkte einerseits mit dem 1-Acetamino-3-nitro-, andererseits mit dem 1-Nitro-3-acetaminotetralin: mit dem ersteren gab es starke, mit dem letzteren keine Schmelzpunktdepression, vielmehr blieb hier der Schmelzpunkt bei 194°.

H. *2-Amino-3-nitrotetralin* (Formel XIX).

7,5 g 2-Acetaminotetralin (40 Millimol) werden in 30 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit einem Gemisch aus 3,5 ccm Salpetersäure (D. 1,4, Überschuß) und 2,5 ccm Schwefelsäure (D. 1,4) versetzt. Die Temperatur

Digitized by Google

steigt langsam auf 45°, höher darf sie zur Vermeidung anomalen Verlaufs keinesfalls steigen. Etwa 30 Minuten nach Eintragen der Säure gießt man das Gemisch unter Rühren auf Eiswasser und saugt den pulverig werdenden gelben Niederschlag ab; Ausbeute 7,9 g. Das Rohprodukt wird aus 30 ccm 95prozentigem Alkohol umkrystallisiert und liefert 3,3 g lange gelbe Nadeln, Schmelzp. 132—134° und nach nochmaligem Umkrystallisieren 134—135,5°; dies ist das 2-Acetamino-3-nitrotetralin, es hinterbleibt eine Mutterlauge I (s. w. u.).

Dasselbe 2-Acetamino-3-nitrotetralin erhält man auch, aber in geringerer Menge, beim Nitrieren von 2-Acetaminotetralin in *schwefelsaurer Lösung*: 19 g reines 2-Acetaminotetralin (100 Millimol), in 200 ccm Schwefelsäure (D. 1,84) gelöst, werden bei stark unter 0° gehaltener Temperatur unter Rühren mit einem Gemisch von 8,2 g Salpetersäure (82 prozentig) und 8,2 g Schwefelsäure (D. 1,84) versetzt; nach Eintragen der Säure und kurzem Verweilen wird die noch kalt gehaltene Lösung unter Rühren in Eiswasser eingetragen, der Niederschlag gewaschen und getrocknet, Ausbeute 23 g. Das gelbe trockne Pulver wird gründlich mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert; man erhält 17—18 g des schwerer löslichen 2-Acetamino-4-nitrotetralins (s. w. u.) und aus der Mutterlauge rund 4 g 2-Acetamino-3-nitrotetralin, welches aus Alkohol in langen gelben Nadeln, Schmelzp. 135°, krystallisiert:

0,1303 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 16° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3N_2$	Gef.
N	11,96	11,90

Zur Verseifung wurde dieses Nitroacetamin in dem 4fachen Gewicht Alkohol und dem doppelten Gewicht konz. Salzsäure 10 Minuten gekocht; beim Verdünnen mit Wasser fällt das freie 2-Amino-3-nitrotetralin aus, es bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol lange rote Nadeln, Schmelzp. 125—127°.

Digitized by Google

0,1178 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 15° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2N_2$	Gef.
N	14,58	14,62

Das Nitramin ist in Äther, Benzol und Toluol leicht löslich, aus der Lösung in heißer konz. Salzsäure krystallisiert beim Erkalten in farblosen Nadeln das Chlorhydrat, das beim Übergießen mit Wasser vollkommen hydrolysiert wird.

2-Methylamino-3-nitrotetralin $CH_3NH[2]C_{10}H_{10}[3]NO_2$: Äquimolare Mengen 2-Amino-3-nitrotetralin und Dimethylsulfat werden gemischt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; es entsteht eine dunkelrote Schmelze, das entstandene Salz wird durch Wasserzusatz hydrolysiert, das ausfallende Amin, 2-Methylamino-3-nitrotetralin, aus Alkohol umkrystallisiert. Rote, feine Nadeln, Schmelzpunkt 113—115°, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich:

0,1456 g gaben 0,3428 CO_2 und 0,0871 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$	Gef.
C	64,08	64,19
H	6,80	6,79

Wird durch Essigsäureanhydrid mit einer Spur Schwefelsäure schnell in *2-Acetmethylamino-3-nitrotetralin* $CH_3CON(CH_3)[2]C_{10}H_{10}[3]NO_2$ verwandelt, farbloses Pulver nach Waschen mit Wasser und eiskaltem Äther, Schmelzpunkt 107—108,5°, ist außer in Äther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich:

0,0602 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,081 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_3$	Gef.
Molgew.	248	250

J. *2-Amino-1-nitrotetralin* (Formel XXIV).

1. Die alkoholische Mutterlauge I der Eisessig—Salpetersäurenitrierung von 2-Acetaminotetralin (s. o. bei H) wird mit Tierkohle aufgekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand aus Äther umkrystallisiert; man erhält so 2,5 g des 2-Acetamino-1-nitrotetralins vom

Digitized by Google

Schmelzp. 128—129°, fast farblose Nadeln. Der im Äther bleibende Rest kommt nur langsam zur Krystallisation, so daß auf weitere Aufarbeitung vorläufig verzichtet wurde.

0,1523 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2N_2$	Gef.
H	11,96	12,06

Durch Verseifung dieses Nitroacetamins mit alkoholischer Salzsäure wird *2-Amino-1-nitrotetralin*, rote Nadeln, Schmelzp. 96° nach Umkrystallisieren aus Alkohol, erhalten.

2. Dieses Nitramin gewinnt man auch bei partieller Zinnchlorürreduktion des 1,2-Dinitrotetralins oder des Eutektikums aus 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin: 11 g des Eutektikums (Schmelzp. 73°) wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit der für die Reduktion einer NO_2-Gruppe berechneten Menge alkoholisch-salzsaurer Zinnchlorürlösung unter zeitweiligem Einleiten von HCl versetzt. Nach Verbrauch des Zinnchlorürs (Tüpfelprobe mit Jodstärke) wurde im Vakuum eingeengt. Durch Zusatz von etwas Wasser wurden zunächst 1,2 g unverändert gebliebenen reinen 1,2-Dinitrotetralins, Schmelzp. 102°, ausgefällt; das Filtrat hiervon gab bei weiterem Wasserzusatz infolge Hydrolyse des Chlorhydrates 2,2 g 1-Nitro-2-aminotetralin, während aus dem Filtrat von diesem letzteren durch Übersättigen mit Natronlauge ein Amingemisch, welches Diamine und Nitramine der 1,3-Reihe (vgl. oben partielle Reduktion des reinen 1,3-Dinitrotetralins bei G.) enthielt, erhalten wurde. Das so erhaltene 1-Nitro-2-aminotetralin erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowohl des Amins als seiner Acetverbindung identisch mit dem Nitrierungsprodukt des 2-Acetaminotetralins.

0,1506 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gef.
N	14,58	14,71

0,0657 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,1140 g entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gef.
Molgew.	192	192

Digitized by Google

K. *2-(oder 3-)Amino-4-(oder 1-)nitrotetralin* (Formel XXXIV).

1. Die Bildung des 2-Acetamino-4-nitrotetralins als Hauptprodukt der Nitrierung des 2-Acetaminotetralins in *schwefelsaurer* Lösung neben dem 2,3-Acetaminonitrotetralin wurde oben bei letzterem (s. H.) bereits beschrieben. Es bildet lange farblose Nadeln, Schmelzpunkt 194°, die in Äther und Benzol schwer löslich sind:

0,1534 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3N_2$	Gef.
N	11,96	12,38

Die Verseifung dieses Nitroacetamins verläuft nicht so schnell, wie die des Isomeren, läßt sich jedoch durch etwas längeres Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder wäßriger Schwefelsäure glatt durchführen: 4,7 g wurden mit 50 ccm 25prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die klare Lösung schied beim Erkalten das *Sulfat* des 2-Amino-4-nitrotetralins quantitativ ab; dieses Sulfat wurde nach Waschen mit Salzsäure und Trocknen durch Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein analysiert:

0,2020 g brauchten 8,30 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $(C_{10}H_{12}N_2O_2)_2, SO_4H_2$	Gef.
SO_4H_2	20,12	20,33

Das Sulfat, welches besonders durch Umkrystallisieren aus 2n-Schwefelsäure in großen farblosen Blättern erhalten werden kann, liefert mit Natriumacetatlösung das freie 2-Amino-4-nitrotetralin, ein in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliches gelbes Krystallpulver, Schmelzp. 55°.

0,0922 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,162 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gef.
Molgew.	192	191,2

2. Das gleiche 2-Amino-4-nitrotetralin entsteht als Nebenprodukt bei der partiellen Zinnchlorürreduktion des 1,3-Dinitrotetralins neben dem 1-Amino-3-nitrotetralin (vgl. G.) und als Hauptprodukt bei der partiellen kata-

Digitized by Google

lytischen Reduktion dieses Dinitrokörpers: 22 g 1,3-Dinitrotetralin wurden mit einem Gemisch von 40 g Tetralin und 2 g Katalysator im Rührautoklaven bei einer Temperatur von 180° unter H_2-Druck reduziert, bis die 3 Mol Wasserstoff entsprechende Menge Gas aufgenommen ist. Die Lösung wird dann vom Katalysator abgesogen, der mit Äther gewaschen wird. Zur Entfernung entstandenen Diamins wird die Lösung mehrmals mit kleinen Mengen $^n/_4$-Salzsäure ausgeschüttelt, dann das Nitramin durch oft wiederholtes Ausschütteln der Lösung mit 2n-Salzsäure gewonnen. Zur Reinigung werden die eingedampften HCl-Auszüge unmittelbar mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und das so erhaltene 2-Acetamino-4-nitrotetralin aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem nach 1. gewonnenen Produkt liegen bei 194°. Die Ausbeute war bei den bisherigen Versuchen nach dieser Methode noch nicht befriedigend, indem reichliche Mengen unverändertes Dinitro- und dementsprechend Diaminoprodukt entstanden.

Das 2-Amino-4-nitrotetralin läßt sich normal diazotieren; beim Verkochen der sauren Diazoniumlösungen mit Wasser entsteht aber nicht das noch unbekannte 4-Nitro-2-tetralol, sondern es bilden sich Körper harziger oder amorpher Natur, die nur teilweise in Alkali löslich sind, eine Erfahrung, die auch bei mehreren anderen Nitraminen dieser Reihe in gleicher Weise gemacht wurde. Dagegen läßt sich die Diazogruppe glatt durch Wasserstoff ersetzen: 2,4 g 4-Nitro-2-tetralylaminsulfat wurden in 50 ccm Alkohol mit 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in der Hitze mit 2,5 ccm 4n-Nitritlösung versetzt, aufgekocht und nach Abdestillieren des Alkohols und Erkalten ausgeäthert; der Ätherextrakt wurde der Destillation im Vakuum unterworfen und lieferte 1 g helles Öl als Destillat, welches zu fast farblosen Krystallen erstarrte, nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 34° schmolz und durch Mischschmelzpunkt mit dem aus Tetralin direkt gewonnenen

Digitized by Google

Produkt als *1-Nitrotetralin* identifiziert wurde, mit 2-Nitrotetralin verflüssigten sich die Krystalle sofort. Hiermit ist also die α-Stellung der Nitrogruppe in dem 2-Amino-4-nitrotetralin noch besonders bewiesen.

L. *1,3-Dinitro-2-aminotetralin* (Formel XLIV).

1. 1,9 g 2-Acetamino-3-nitrotetralin wurden in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter starker Kühlung in ein Gemisch von 1 g Salpetersäure (D. 1,4) und 1 g Schwefelsäure eingetropft, nach einigem Stehen wurde die Nitrierflüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich 2 g Rohprodukt pulverig abschieden. Durch Umkrystallisieren aus 85prozentigem Alkohol wurden hieraus 0,9 g farblose Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 189—191° konstant schmolzen. In Natronlauge löst sich dieses *Dinitroacetamin* leicht mit gelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung, welche durch Säuerung der $NH.COCH_3$-Gruppe durch die beiden benachbarten NO_2-Gruppen in der Formel $C_{10}H_9[2]NHCOCH_3[1,3](NO_2)_2$ zu erklären ist, unverändert durch Salzsäure wieder ausgefällt.

2. 1,9 g 2-Acetamino-1-nitrotetralin werden in derselben Weise wie oben das 2,3-Derivat nitriert. Das Rohprodukt der Nitrierung wurde mit kaltem Äther gewaschen und gab dann nach einmaligem Umkrystallisieren dieselben Krystalle des *1,3-Dinitro-2-acetaminotetralins*, Schmelzp. 189—191°, mit gleichen Eigenschaften wie das aus dem 2,3-Derivat gewonnene, wodurch der Beweis der Struktur dieses Produktes erbracht ist.

3. Die alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation der direkten Dinitrierung des 2-Acetaminotetralins (s. u.) wurden eingeengt und die Krystallabscheidungen aus Toluol umkrystallisiert; man erhält dann auch hier farblose Krystalle vom Schmelzp. 190°, die durch Mischschmelzpunkt als *1,3-Dinitro-2-acetaminotetralin* identifiziert wurden.

Digitized by Google

0,1274 g brauchten bei $TiCl_3$-Titration eine 0,301 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O_5$	Gef.
Molgew.	279	283

1 g 1,3-Dinitro-2-acetaminotetralin wurde mit alkoholischer Salzsäure 10—15 Minuten gekocht, beim Verdünnen der zunächst farblosen Lösung mit Wasser fällt das *1,3-Dinitro-2-aminotetralin* als gelbes Pulver aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, gelbe Nadeln, Schmelzp. 166—168°, bildet:

0,0960 g brauchten bei $TiCl_3$-Titration eine 0,2700 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Gef.
Molgew.	237	238,9

Wenn die alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation des Rohproduktes der Nitrierung von 2,3-Acetaminonitrotetralin (s. o.) mit Wasser gefällt werden, so erhält man etwa 1 g eines zweiten Nitroproduktes, das nach Umkrystallisieren aus 50prozentigem Alkohol kleine gelbe Nadeln bildet, die sich bei 175° braun färben und bei etwa 215° in starke Zersetzung übergehen, in Natronlauge sich leicht mit roter Farbe lösen und mit Salzsäure aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt werden; durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure war *keine* Verseifung eingetreten. Die Struktur dieses Produktes, dessen Analyse auf ein Dinitroacetaminotetralin hinwies, ist vorläufig, ebenso wie seine Einheitlichkeit, zweifelhaft:

0,1074 g brauchten eine 0,260 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O_5$	Gef.
Molgew.	279	277,6

M. *3,4-Dinitro-2-aminotetralin* (Formel XLVI).

1) 2 g 2-Acetamino-4-nitrotetralin (s. K.) wurden in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst, und unter Rühren und starkem Kühlen zu einem Gemisch von 1 g Salpetersäure (D. 1,4) und 1 g Schwefelsäure zugegeben, dann das Ge-

Digitized by Google

misch auf Eis gegossen, das pulverige trockne Rohprodukt aus Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Wohlausgebildete Nadeln, Schmelzpunkt 175—177°, Ausbeute 1,2 g. Dieses 3,4-Dinitro-2-acetaminotetralin entsteht auch als Hauptprodukt der Dinitrierung von 2-Acetaminotetralin.

2) 9,4 g 2-Acetaminotetralin wurden in 90 g konz. Schwefelsäure gelöst und in ein Gemisch von 6 ccm Salpetersäure (D. 1,485) und 5 ccm konz. Schwefelsäure unter Rühren und Kühlen auf $-5°$ eingetragen. Nachdem bei dieser Temperatur klare Lösung eingetreten ist, wird auf Eis gegossen, pulveriges Rohprodukt 12 g. Nach Umkrystallisieren aus 90 ccm Alkohol erhält man 5,1 g Krystalle, Schmelzp. 176—177°, identisch mit dem Produkt nach 1. (Aufarbeitung der Mutterlauge auf 1,3-Dinitro-2-acetaminotetralin s. o. L. 3.) Analyse des 3,4-Dinitro-2-acetaminotetralins:

0,1540 g brauchten eine 0,3720 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O_5$	Gef.
Molgew.	279	278

In Natronlauge ist dieses 3,4-Dinitro-2-acetamin erheblich schwieriger löslich als das 1,3-Dinitro-2-acetamin, im Überschuß von Lauge und bei gelinder Wärme löst es sich aber auch mit gelblicher Farbe und wird durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Die Verseifung gelingt ebenso leicht wie bei dem 1,3-Dinitro-2-acetamin:

7,2 g 3,4-Dinitro-2-acetaminotetralin wurden mit 50 ccm Alkohol und 30 ccm rauchender Salzsäure ungefähr 30 Minuten gekocht, wobei erst Lösung, dann Abscheidung des Dinitraminchlorhydrates in gelblichen Nadeln bemerkbar war. Durch Wasserzusatz wurde das freie ***3,4-Dinitro-2-aminotetralin*** krystallinisch gefällt; es schmilzt bei 157° und ändert diesen Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Alkohol, welche lange goldgelbe Nadeln liefert, nicht.

Digitized by Google

0,1308 g brauchten eine 0,370 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Gef.
Molgew.	237	237,5

Das Dinitramin ist erst in viel rauchender Salzsäure löslich, und das auskrystallisierende Chlorhydrat ist sehr leicht hydrolysierbar, in Alkalien ist das Dinitramin nicht löslich. Die Ortsbestimmung beruht auf der Reduktion zu 1,2,3-Triaminotetralin (s. III S.).

N. *1-Amino-2,4-dinitrotetralin* (Formel XLVIII).

Dieses Dinitramin ist schon von Green und Rowe[1]) dargestellt worden. Wir erhielten aus 5 g 1-Acetaminotetralin, in 16 ccm Monohydrat gelöst, durch Eintropfen in ein Gemisch von 4,5 ccm Salpetersäure (D. 1,4) und 24 ccm Monohydrat bei -7^0 6 g Rohnitrokörper, aus welchem durch Umkrystallisieren 3,1 g reines 2,4-Dinitro-1-acetaminotetralin, Schmelzp. 204^0 (G. u. R. geben 202^0 an), gewonnen wurden. Hieraus wurden durch Verseifen mit alkoholischer Salzsäure 2,7 g 2,4-Dinitro-1-aminotetralin, sehr feine gelbe Nadeln, Schmelzp. 184^0, sehr schwer löslich in Alkohol, hergestellt.

O. *2,3-Diaminotetralin* (Formel XX).

4 g 2-Amino-3-nitrotetralin wurden in 40 ccm Dekalin gelöst und mit 1 g Katalysator versetzt und in einem etwa 400 ccm fassenden Mannesmannrohr, welches elektrisch beheizt und in einem geeigneten Schüttelapparat montiert ist, unter Wasserstoffdruck gebracht. Bei etwa 150^0 setzt die Reduktion ein und nach einer halben Stunde ist die theoretische Menge Wasserstoff absorbiert. Das Diamin hatte sich in farblosen Blättchen aus dem Dekalin abgeschieden, wurde aber behufs Abtrennung vom Katalysator durch Ätherzusatz wieder in Lösung gebracht, filtriert und der Äther wieder abdestilliert; das Diamin scheidet sich dann beim Erkalten wieder schön krystallinisch ab. Ausbeute 3 g. In Äther und

[1]) Journ. chem. soc. **113**, 962 (1918).

Digitized by Google

Alkohol ist die Base leicht löslich, aus Dekalin, Benzol und Wasser läßt sie sich gut umkrystallisieren und bildet glänzende, luft- und lichtbeständige Blättchen vom Schmelzp. 135—136°; unter 13 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 165°. Das Chlorhydrat des Diamins ist in Wasser leicht löslich, aus konz. Salzsäure krystallisiert es in glänzenden Blättchen. Mit Eisenchlorid färbt sich die salzsaure Lösung, beim Erwärmen trübt sie sich.

0,1491 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 15° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2$	Gef.
N	17,28	17,03

2,3-Tetralylen-μ-methylimidazol, $C_{10}H_{10}\begin{cases}[2]—N\\ [3].NH\end{cases}\!\!>CCH_3$.

2,3-Diaminotetralin wurde mit Eisessig gekocht, beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren der Essigsäure fällt das Imidazol aus, welches nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 251—252° schmilzt.

0,1764 g gaben 24,5 ccm Stickgas bei 24,5° u. 766 mm Druck.
0,0654 g „ 0,1858 CO_2 und 0,0442 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$	Gef.
N	15,06	15,73
C	77,42	77,52
H	7,53	7,51

2,3-Tetralylenphenanthrazin, $C_{10}H_{10}\begin{cases}[2].N=C—C_6H_4\\ [3].N=C—C_6H_4\end{cases}$.

0,4 g 2,3-Diaminotetralin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 10 ccm Eisessig versetzt. Alsbald schied sich ein hellgelber Krystallbrei ab, der durch kurzes Erwärmen noch vermehrt wurde. Ausbeute 0,7 g. Das Phenanthrazin schmilzt nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 214—216° und bildet hellgelbe glänzende Nadeln.

0,1434 g gaben 0,4532 CO_2 und 0,0674 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{16}N_2$	Gef.
C	86,23	86,19
H	5,39	5,25

Digitized by Google

P. *1,2-Diaminotetralin* (Formel XXV).

1) 3,8 g 2-Amino-1-nitrotetralin, Schmelzp. 96°, wurden in 15 ccm Dekalin gelöst, mit 0,5 g Katalysator versetzt und mit Wasserstoff unter Druck im Mannesmannschüttelrohr reduziert wie oben. Auch hier schied sich das Diamin aus, wurde mit Äther in Lösung gebracht, vom Katalysator abfiltriert und durch Abdestillieren des Äthers wieder krystallinisch ausgeschieden. In den meisten sonstigen organischen Lösungsmitteln ist das 1,2-Diamin leicht löslich; aus Wasser umkrystallisiert, bildet es glänzende Blättchen vom Schmelzp. 84—85° und zeigt sich dadurch identisch mit dem von Bamberger (s. o.) durch Reduktion von 1,2-Naphthylendiamin durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhaltenen ar. Tetrahydro-1,2-naphthylendiamin. Unter 13 mm Druck siedet das 1,2-Diaminotetralin bei 172—175°.

2) Dasselbe Diamin wird auch aus 1,2-Dinitrotetralin durch Reduktion auf katalytischem Wege, sowie durch Zinnchlorürreduktion erhalten und diese Methoden, besonders die katalytischen, kommen als Darstellungsmethoden für größere Mengen in Betracht.[1]) Die Zinnchlorürreduktion kann auch für Nachweis kleiner Mengen Dinitrotetralin dienen, wie folgender Versuch zeigt: 0,2 g 1,2-Dinitrotetralin in 1 ccm Eisessig wurden mit 2 g Zinnchlorür in 2 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach gelindem Erwärmen wird mit Alkali übersättigt, ausgeäthert; der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert, zeigt den richtigen Schmelzpunkt des Diamins 84° und wird durch Umwandlung in die Diacetverbindung, Schmelzp. 244°, und das Phenanthrazin, Schmelzp. 230° (s. w. u.), identifiziert.

[1]) Wobei zweckmäßig das Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin (s. o.) verwendet wird, da das aus letzterem durch katalytische Reduktion in Tetralinlösung sehr glatt entstehende Gemisch von 1,2- und 1,3-Diaminotetralin mittelst 2 n-Schwefelsäure, die mit 1,2-Diaminotetralin ein schwerlösliches *Sulfat* gibt, bequem zerlegt werden kann.

Digitized by Google

1-Acetamino-2-aminotetralin, $CH_3CONH[1]C_{10}H_{10}[2]NH_2$. 3 g 1-Acetamino-2-nitrotetralin (Schmelzp. 184—185°) wurden in 100 ccm reinem Äther gelöst, mit 0,5 g Ni-Katalysator versetzt und im Schütteldruckrohr mit Wasserstoff reduziert, die Reduktion verläuft bei 145° innerhalb einer halben Stunde. Beim Einengen der vom Katalysator abfiltrierten Ätherlösung krystallisieren 2 g des 1-Acetamino-2-aminotetralins vom Schmelzp. 149—151°. Die Base ist aus Wasser krystallisierbar, in den organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren; aus konz. Salzsäure krystallisiert das Chlorhydrat des Acetdiamins in farblosen Nadeln.

0,077 g gaben 9,1 ccm Stickgas bei 19° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}ON_2$	Gef.
N	13,73	13,53

1,2-Diacetdiaminotetralin, $(CH_3CONH)_2[1,2]C_{10}H_{10}$, wird sowohl aus dem 1,2-Diaminotetralin, als auch aus dem 1-Acetamino-2-aminotetralin durch Digerieren mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure erhalten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate schmelzen nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 244 bis 245° und zeigen auch den gleichen Mischschmelzpunkt, sind also identisch und auch identisch mit dem Diacetylderivat, welches Bamberger (a. a. O.) aus dem ar-Tetrahydro-1,2-naphthylendiamin und wir aus 1,2-Dinitrotetralin dargestellt haben. Auf die Bedeutung der Identität dieser auf vier verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate für die Ortsbestimmung dieser Gruppe von Substanzen ist im allgemeinen Teil hingewiesen worden.

1,2-Tetralylenphenanthrazin, $C_{10}H_{10}\begin{cases}[1].N{=}C{-}C_6H_4\\ [2].N{=}C{-}C_6H_4\end{cases}$

(vgl. Formel XXII).

0,2 g 1,2-Diaminotetralin wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Phenanthrenchinon vermischt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird ab-

Digitized by Google

genutscht, aus Eisessig umkrystallisiert und bildet kleine hellgelbe verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 222,9—230°, schmilzt also höher als das isomere 2,3-Tetralylenphenanthrazin.

0,1589 g gaben 0,4965 CO_2 und 0,0784 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{16}N_2$	Gef.
C	86,23	86,21
H	5,39	5,50

Q. *1,3-Diaminotetralin* (Formel XXXIII).

16 g durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigtes 1,3-Dinitrotetralin[1]) wurden in 50 g ad hoc hergestelltem Tetralinkatalysatorgemisch gelöst und im Rührautoklaven unter Wasserstoffdruck reduziert; bei 150—160° setzt die Reduktion ein und ist in einer halben Stunde beendigt. Nach Verdünnen mit Äther wurde der Katalysator abgenutscht, die Lösung getrocknet und destilliert. Unter 15 mm Druck gingen bei 199 bis 202° 10 g Diamin über, das in der Vorlage zu farblosen Krystallen erstarrte. Die Base kann aus Äther, Wasser, Petroläther umkrystallisiert werden, bildet perlmutterglänzende Blättchen und zeigt nach sorgfältigem Trocknen den Schmelzp. 84—85°. In Alkohol, Benzol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, sowie auch in heißem Wasser ist das Diamin leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren, das Chlorhydrat aber ist in stärkerer Salzsäure schwer löslich und krystallisiert aus dieser z. T. in farblosen Nadeln aus. Während das Chlorhydrat und das ganz reine Amin luftbeständig sind, färben sich die Destillate weniger reinen 1,3-Diamins allmählich braun.

0,2162 g gaben 0,5899 CO_2 und 0,1701 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2$	Gef.
C	74,07	74,42
H	8,64	8,74

[1]) Statt dessen kann vorteilhaft das Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin verwendet und dessen Reduktionsprodukt zerlegt werden, wie auf S. 76, Anm. 1 angegeben ist.

Digitized by Google

1-Amino-3-acetaminotetralin, $NH_2[1]C_{10}H_{10}[3]NH.COCH_3$. 4 g des 1-(4-)Nitro-3-(2-)acetaminotetralins (Schmelzp. 193—195°) wurden, in 50 ccm Äther suspendiert, mit 0,5 g Katalysator im Schütteldruckrohr bei 150° unter 10—12 Atmosphären Wasserstoffdruck reduziert. Nach dem Erkalten war im Rohr das Aminoacetamin in farblosen Krystallen abgeschieden, die mit dem Katalysator abgesogen und von letzterem durch Extraktion mit heißem Wasser abgetrennt wurden. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das 1-Amino-3-acetaminotetralin in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 110—111° aus; Ausbeute 2,8 g. In Salzsäure ist das Amin in der Wärme löslich, bildet jedoch im Gegensatz zu dem stellungsisomeren 1-Acetamino-3-aminotetralin ein in überschüssiger Salzsäure sehr schwer lösliches Chlorhydrat. Außer in Äther, in welchem es schwer löslich ist, löst sich das 1-Amino-3-acetamin in organischen Lösungsmitteln leicht:

0,1034 g gaben 0,2675 CO_2 und 0,0711 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O$	Gef.
C	70,59	70,56
H	7,84	7,64

1-Acetamino-3-aminotetralin, $CH_3CONH[1]C_{10}H_{10}[3]NH_2$: 4,7 g 1-(4-)Acetamino-3-(2-)nitrotetralin (vgl. oben F.) wurden mit 40 g Tetralin und 2 g Katalysator in einem kleinen Rührautoklaven bei 160° mit Wasserstoff von 8—14 Atmosphären Druck reduziert. Das Acetaminoamin krystallisiert aus, wird samt Katalysator abgesogen, von letzterem durch Extraktion mit Alkohol getrennt. Das so gewonnene 1-Acetamino-3-aminotetralin schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 173°, es löst sich leicht in Salzsäure.

1,3-(oder 2,4-)Diacetaminotetralin, $C_{10}H_{10}[1,3](NHCOCH_3)_2$, entsteht sowohl aus 1,3-Diamino- als auch aus 1,3-Aminoacetamino- oder 1,3-Acetaminoaminotetralin durch Verreiben mit Essigsäureanhydrid und bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, verfilzte kleine

Digitized by Google

Nadeln, Schmelzp. 245—246°; die Mischschmelzpunkte der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate waren die gleichen, wodurch der positive Ortsnachweis der verschiedenen hiermit im Zusammenhange stehenden Metaderivate der Tetralinreihe erbracht wurde (s. allgemeinen Teil):

0,1094 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gef.
N	11,38	11,53

R. *1,4-Diaminotetralin* (Formel XXXIX).

8 g 1-Amino-4-nitrotetralin (Schmelzp. 114—116°, s. E.) wurden in 70 ccm Äther gelöst und im Schütteldruckrohr unter Zusatz von 1 g Nickelkatalysator bei 135° unter 8—12 Atmosphären H_2-Druck reduziert, Reduktionsdauer etwa 30 Minuten. Das Diamin bleibt im Äther gelöst, der vom Katalysator abgetrennte Ätherextrakt wird im Vakuum destilliert, Siedepunkt bei 18 mm Druck 203°, das Destillat erstarrt alsbald zu farblosen Nadeln, Schmelzp. 83—85°; Ausbeute 6 g. Das Diamin kann aus heißem Wasser oder aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert werden. In nicht ganz reinem Zustande färbt sich dieses p-Diamin grün und gibt mit Eisenchlorid gleichfalls Grünfärbung. Wegen seiner Veränderlichkeit ist die Beschreibung dieses Körpers als ar-Tehydro-1,4-naphthylendiamin[1]) in der Literatur bisher nur unvollkommen gewesen, jedoch läßt die Übereinstimmung der Umwandlungsprodukte keinen Zweifel über die Identität unseres 1,4-Diaminotetralins mit jenem ar-Tetrahydronaphthylendiamin-1,4. Aus der Lösung des Diamins in heißer konzentrierter Salzsäure krystallisiert beim Erkalten das *Chlorhydrat* desselben in farblosen, glänzenden Blättchen.

Monacetyl-1,4-diaminotetralin, $CH_3CONH[1]C_{10}H_{10}[4]NH_2$: 5 g 1-Acetamino-4-nitrotetralin (Schmelzp. 175—177°, s. D.)

[1]) Bamberger u. Schieffelin, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1882 (1889); Journ. chem. Soc. 85, 736 (1904); 113, 955 (1918).

Digitized by Google

in 50 ccm Äther suspendiert, wurden im Schütteldruckrohr mit Wasserstoff in gleicher Weise reduziert, wie die isomeren Nitroacetamine dieser Reihe (s. o.). Die Reduktion beginnt bei 150° und ist in 15 Minuten beendet; das Acetaminoamin krystallisiert aus dem Äther aus, wird mit Katalysator abgesaugt und von diesem durch Alkoholextraktion getrennt; der Alkoholextrakt aus der 5fachen Menge Wasser umkrystallisiert, liefert das 1,4-Acetdiaminotetralin in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 154—156°, die in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind:

0,1578 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O$	Gef.
N	13,72	14,01

Diacetyl-1,4-diaminotetralin, $C_{10}H_{10}[1,4](NH.COCH_3)_2$, wurde sowohl aus 1,4-Diamino- als auch aus 1,4-Acetyldiaminotetralin durch Verreiben mit Essigsäureanhydrid hergestellt, schmilzt nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 291—292° und stimmt also in diesem Schmelzpunkt überein mit den Präparaten, welche Green und Rowe (a. a. O.) auf ähnlichem, Morgan, sowie Bamberger und Mitarbeiter (a. a. O.) auf andere Weise gewonnen und als ar-Tetrahydro-1,4-diacetaminonaphthalin benannt und erwiesen haben.

S. *1,2,3-Triaminotetralin* (Formel XLIX).

1) 2,4 g 3,4-Dinitro-2-aminotetralin (s. IV, M.) wurden in 18 g Zinnchlorür, in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst, eingetragen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Lösung, Entfärbung und Ausscheidung eines weißen, krystallinischen *Chlorhydrats* ein. Dieses wird abgesogen, mit konz. Salzsäure gewaschen und dann durch Zusatz von Natriumacetatlösung und überschüssigem Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Acetylverbindung wird abgesaugt, mit Natronlauge verrieben, um sie von kleinen Mengen noch anhaftender Zinnverbindungen zu befreien, und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das so

Digitized by Google

gereinigte Acetylprodukt schmilzt scharf bei 285° und bildet farblose Nädelchen. Es ist auch aus viel Wasser, sowie aus 30 prozentiger Essigsäure umkrystallisierbar, Ausbeute 1,6 g.

2) 0,7 g 1,3-Dinitro-2-aminotetralin (s. IV, L.) wurden in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 15 ccm rauchender Salzsäure eingetragen, nach kurzem Erwärmen war die Reduktion beendet, und es schied sich wiederum das Reduktionsprodukt als farbloses Chlorhydrat aus. Letzteres wird in Wasser gelöst, entzinnt, die Lösung im Vakuum eingedampft und das rückständige Chlorhydrat acetyliert wie oben. Das Acetylprodukt bildet nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol mikroskopische weiße Nädelchen, Schmelzp. 285°, Mischungsschmelzpunkt mit dem Produkt nach 1. bleibt derselbe, die Körper sind daher identisch:

0,1333 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	13,86	13,99

T. *1,2,4-Triaminotetralin* (Formel L).

1) 2,7 g 1,2,4-Trinitrotetralin (s. III.) wurden mit einer Lösung von 27 g Zinnchlorür in 30 ccm mit HCl gesättigtem Alkohol reduziert, nach kurzem Erwärmen scheidet sich ein zinnhaltiges, sehr fein krystallinisches Chlorhydrat aus, das abgesaugt, entzinnt und durch Eindampfen der Lösung im Vakuum krystallinisch erhalten wird. Ausbeute 2,2 g. Es wird mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert, das *Acetyl*produkt, umkrystallisiert aus Methylalkohol, schmilzt bei 313—315°.

2) 1,6 g 1-Amino-2,4-dinitrotetralin (s. IV, N.) wurden mit einer Lösung von 12 g Zinnchlorür in 25 ccm rauchender Salzsäure durch längeres Digerieren auf dem Wasserbade reduziert. Das krystallinische, abgeschiedene Reduktionsprodukt wird abgesogen, gelöst, entzinnt, im Vakuum eingedampft und acetyliert wie oben. Ausbeute 1,35 g *Triacetylprodukt*, $C_{10}H_9[1,2,4](NHCOCH_3)_3$, bildet

Digitized by Google

nach Umkrystallisieren aus Eisessig feine weiße Nadeln, Schmelzp. 315° und gleichem Mischschmelzpunkt mit dem nach 1) erhaltenen Präparate:

0,1483 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	13,86	13,63

Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungsprodukte;

von *G. Schroeter.*

[Dritte Abhandlung.]

Über Tetralinsulfosäuren, Tetralole und deren Derivate.

Wie die Nitrierungs- und Aminprodukte des Tetralins (s. d. 2. Abhdlg.), so sind auch die aromatischen Tetralinsulfosäuren und damit auch die Phenole dieser Reihe, die Tetralole, die Thiophenole (Tetralylthiole) usw. aus Tetralin selbst in jedem Maßstabe erhältlich, wie im folgenden gezeigt wird.

1. Sulfurierungen des Tetralins.

Daß Tetrahydronaphthalin der Sulfurierung zugänglich ist, haben schon Gräbe[1]), Bamberger[2]), Boes[3]) sowie Friedel-Crafts[4]) nachgewiesen, jedoch sind die dabei entstehenden Sulfosäuren früher nur oberflächlich untersucht, und ihre Struktur ist nicht festgestellt worden. Reine 1-Tetralinsulfosäure ist aber auf umständlichen indirekten Wegen von Morgan, Mickleth-

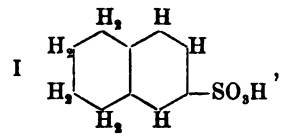
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 680 (1872); 16, 3030 (1883).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1563 (1890).
[3]) Ber. pharm. Ges. 12, 222 (1902).
[4]) Bull. soc. chim. 42, 66 (1884).

Digitized by Google

wait und Winfield[1]) erhalten und damit deren Struktur festgelegt worden.

Tetralin wird sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Chlorsulfonsäure viel leichter und glatter sulfuriert als Naphthalin.

A. Beim Eintragen von Tetralin in Schwefelsäure entwickelt sich spontan Wärme, und es entsteht hauptsächlich 2-Tetralinsulfosäure (Formel I),



welche beim Erkalten des Sulfierungsgemisches auskrystallisiert; sie enthält Krystallwasser und schmilzt bei 75°. Ihr *Natrium-* oder *Kaliumsalz* erhält man beim Eintragen des Sulfierungsgemisches in überschüssige Kochsalz- oder Chlorkaliumlösung. Charakteristisch sind ferner das *Bariumsalz* [lufttrocken wasserfrei][2]), das auch schwer lösliche *Ammoniumsalz*; auch *Bleisalz*, *Magnesiumsalz*, *Mangansalz* u. a. m., welche leichter löslich sind, krystallisieren gut.

B. Beim Eintragen von Tetralin in überschüssige Chlorsulfonsäure unter Kühlen und Rühren bilden sich Sulfosäurechloride, und zwar etwa gleiche Teile 1- und 2-Tetralinsulfochlorid, die sich beim Eintragen des Gemisches in Eiswasser pulvrig abscheiden. Die Isomeren können auf verschiedenen Wegen voneinander getrennt werden.

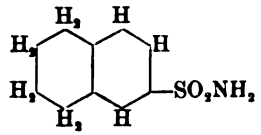
a) Das Chloridgemisch wird in 10prozentiges Ammoniak eingetragen; das dabei entstehende Amidgemisch wird in warmer n-Natronlauge gelöst, beim Erkalten und Stehen scheidet sich ein Natriumsalz des *2-Tetralinsulfo-*

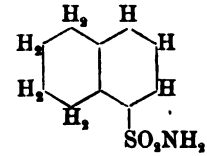
[1]) Journ. chem. Soc. 85, 736 (1904).

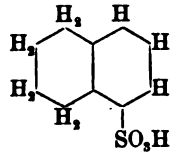
[2]) Vgl. dagegen den verschiedenen Krystallwassergehalt, welcher a. a. O. für die Ba-Salze der Tetrahydronaphthalinsulfosäuren angegeben ist; auch Beilstein, Handbuch der org. Chemie 3. Aufl. Bd. 2, 183, 184.

Digitized by Google

säureamids (Formel II) aus, während 1-Tetralinsulfamidnatrium in Lösung bleibt, und das *1-Tetralinsulfosäureamid* (Formel III) kann aus dieser Lösung ausgefällt werden. Die Amide sind schwer verseiflich, ihre weitere Verarbeitung ist daher für viele Zwecke nicht bequem.

II 

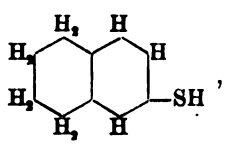
III 

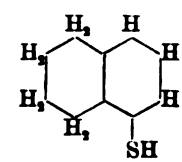
IV 

b) Das Gemisch der Sulfosäurechloride wird verseift, durch Eindampfen die Salzsäure entfernt und durch Umkrystallisieren des getrockneten Sulfosäuregemisches aus Chloroform die *1-Tetralinsulfosäure* (Formel IV), Schmelzp. 110° (+ H_2O), gewonnen, während die 2-Tetralinsulfosäure in der Mutterlauge bleibt.

c) Das Gemisch der nach b) gewonnenen rohen Sulfosäuren wird in heißer wäßriger Lösung mit heißer Bleiacetatlösung versetzt: es krystallisiert das Bleisalz der 1-Tetralinsulfosäure (Formel IV) aus, während die 2-Tetralinsulfosäure (Formel I) in Lösung bleibt und nach Abdestillieren der freigewordenen Essigsäure durch Umwandlung in das Ammoniumsalz zur Reindarstellung gebracht werden kann.

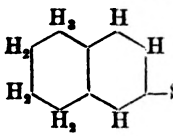
d) Das Gemisch der Sulfosäurechloride wird durch Zinkstaub und Salzsäure in das Gemisch von 1- und 2-Tetralthiol (Formel VI und V) umgewandelt.

V 

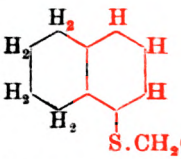
VI 

Digitized by Google

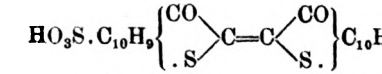
Diese Thiole geben in alkalischer Lösung mit Chloressigsäure spontan das Gemisch von 1- und 2-Tetralthioessigsäure, von denen die letztere ein in Salmiak schwer lösliches *Ammonium*salz liefert, aus dem die *2-Tetralthioessigsäure* (Formel VII), Schmelzp. 79—80°, gewonnen wird, während aus den Mutterlaugen die ein leicht lösliches NH_4-Salz bildende *1-Tetralthioessigsäure* (Formel VIII), Schmelzp. 133—135°, erhältlich ist.

VII 

,

VIII 

Die 2-Tetralthioessigsäure ist dadurch ausgezeichnet, daß sie mit rauchender Schwefelsäure leicht in *2-Tetralthioindigodisulfosäure* (Formel IX) umgewandelt wird, welche Wolle direkt, Baumwolle durch Küpen violettblau färbt. Die 1-Tetralthioessigsäure neigt zur Thioindigobildung in geringerem Maße.

IX  .

Die Struktur der beiden Tetralthioessigsäuren wurde durch deren Einzeldarstellung aus den reinen Sulfosäuren nach den obigen analogen Methoden festgestellt.

Die 1-Tetralinsulfosäure (Formel IV), welche also auf den Trennungswegen b) oder c) (s. o.), in letzterem Falle durch Zerlegen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffs, in reinstem Zustande gewonnen werden kann, ist ihrer Struktur nach erwiesen durch Vergleichung mit der Säure, welche Morgan, Micklethwait und Winfield (a. a. O.) aus ar-Tetrahydro-α-naphthylamin durch Diazotieren, Behandlung des Diazosalzes mit SO_2 und Kupfer und Oxydation der so erhaltenen Sulfinsäure zu Sulfosäure erhalten haben.

Die 1-Tetralinsulfosäure unterscheidet sich von der 2-Sulfosäure außer durch die Schwerlöslichkeit in Chloro-

Digitized by Google

form durch den Krystallwassergehalt ihres Bariumsalzes (+ $3H_2O$), während das Ba-Salz der 2-Säure wasserfrei krystallisiert. Das schwerer lösliche Bleisalz der 1-Säure krystallisiert auch mit 3 Mol H_2O, das der 2-Säure mit 1 Mol H_2O. Das Ammoniumsalz der 1-Säure ist leicht, das der 2-Säure schwer löslich in kaltem Wasser. Das *1-Tetralinsulfochlorid* schmilzt bei 70—72°, das *2-Tetralinsulfochlorid* bei 58°, das *1-Tetralinsulfosäureanilid* bei 148 bis 149°, das *2-Tetralinsulfosäureanilid* bei 155—156°, die *Amide* schmelzen zwar nahe beieinander, geben aber im Gemisch starke Schmelzpunktdepression. — Die 1-Tetralinsulfosäure gibt bei der Alkalischmelze 1-Tetralol (ar-Tetrahydro-α-naphthol), die 2-Säure 2-Tetralol (ar-Tetrahydro-β-naphthol).

Nach Auffindung der verschiedenen Trennungsmethoden der beiden Tetralinsulfosäuren wurde auch festgestellt, daß bei der Sulfierung des Tetralins mit konz. Schwefelsäure die 2-Sulfosäure nicht ausschließlich entsteht, sondern dem rohen Sulfierungsprodukt etwa 4—7 Proz. 1-Sulfosäure beigemengt sind, die aber durch die Krystallisation der Salze leicht abgetrennt werden.

2. Tetralole und ihre Derivate.

Die beiden möglichen ar-Tetrahydronaphthole — nunmehr Tetralole benannt, weil sie nach meinen Untersuchungen aus Tetralin technisch hergestellt werden können und sich für die Nomenklatur der zahlreichen Derivate das Bedürfnis nach abgekürzter Bezeichnung geltend macht — sind schon längere Zeit bekannt, indem sie aus den entsprechenden Naphthalinderivaten durch Wasserstoffanlagerung usw. gewonnen wurden.

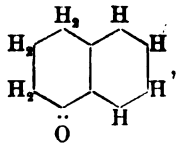
ar-Tetrahydro-α-naphthol haben Bamberger und Bordt[1]) aus α-Naphthol durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhalten. Jacobson und Turnbull

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 215 (1890).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 897 (1898).

Digitized by Google

welche später nach dieser Methode gearbeitet haben, geben an, daß für 50 g α-Naphthol zur Erzielung völliger Reduktion 180 g Natrium und eine entsprechend große Menge Amylalkohol notwendig ist. Green und Rowe[1]), welche kürzlich wieder ar-Tetrahydro-α-naphthol untersucht haben, ziehen daher vor, diese Substanz indirekt aus ar-Tetrahydro-α-naphthylamin nach dem von Bamberger und Althausse[2]) angegebenen Verfahren durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung herzustellen.

Katalytische Reduktion von α-Naphthol ist nach unseren Feststellungen zur Herstellung des 1-Tetralols (ar-Tetrahydro-α-naphthols) auch nur unter bestimmten Voraussetzungen zu empfehlen. Zwar nimmt eine Lösung von reinem α-Naphthol beim Verrühren mit Wasserstoff und nickelhaltigen Katalysatoren bei etwa 200° über 2 Mol Wasserstoff auf, das Reaktionsprodukt besteht aber nur zu etwa 25—30 Proz. aus ar-Tetrahydro-α-naphthol (1-Tetralol), die Hauptmenge des α-Naphthols ist in *Tetralin* umgewandelt und etwa 10 Proz. in ein Keton, α-Ketotetrahydronaphthalin (*α-Tetralon*, Formel X),

X 

welches Kipping und Hill[3]) synthetisch aus γ-Phenylbutyrylchlorid $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COCl$ mit Aluminiumchlorid erhalten haben. Reduziert man das α-Naphthol bei möglichst niedriger Temperatur und führt man dem Katalysator-Substanzgemisch nur etwas mehr als ein Mol Wasserstoff zu, so wird das Keton, welches ich, da es auch unmittelbar aus Tetralin durch Oxydation erhalten

[1]) Journ. chem. Soc. 113, 955 (1918).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1893 (1888).

[3]) Journ. chem. soc. 75, 150 (1899); vgl. auch diese Annalen 415, 162 (1918).

Digitized by Google

werden kann,[1]) kurz *α-Tetralon* genannt habe, das Hauptprodukt der Reduktion; das daneben gebildete ar-*α*-Tetralol ist dann noch mit unverändertem *α*-Naphthol vermischt. Die oben erwähnte Bildung des Tetralins bei energischer Reduktion des *α*-Naphthols ist so zu erklären, daß hierbei der größte Teil des *α*-Tetralons zunächst zu dem sekundären Alkohol, *ac-Tetrahydro-α-naphthol (5-Tetralol)*, weiter reduziert wird, letzterer aber Wasser abspaltet, in ein Dihydronaphthalin übergeht und dieses dann in Tetrahydronaphthalin = Tetralin. Wir haben diesen Verlauf dadurch als wahrscheinlich erwiesen, daß wir das *α*-Tetralon mit Natrium und Alkohol oder feuchtem Äther zu dem bisher unbekannten ac.-Tetrahydro-*α*-naphthol reduziert und festgestellt haben, daß dieses leicht Wasser abspaltet und sich auch sonst durch Beweglichkeit seiner sekundären Alkoholgruppe auszeichnet.[2])

ar-Tetrahydro-*β*-naphthol erhielten Bamberger und Kitschelt[3]) aus *β*-Naphthol durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol nur in wenigen Prozenten der Theorie, indem der weitaus überwiegende Teil des *β*-Naphthols den sekundären Alkohol, das ac-Tetrahydro-*β*-naphthol bildet.

Die katalytische Reduktion des *β*-Naphthols verläuft mit ähnlichem Ergebnis: es wird hauptsächlich alicyclisches Tetrahydro-*β*-naphthol erhalten, das auf diesem Wege bequem darstellbar ist. Tetralin oder ein dem *α*-Tetralon entsprechend als „*β*-Tetralon" zu bezeichnendes Keton wurde bei vorsichtiger und unvollkommener katalytischer Reduktion des *β*-Naphthols *nicht* erhalten. Wahrscheinlich ist dieses verschiedene Verhalten von

---

[1]) Über die Darstellung des *α*-Tetralons aus Tetralin unmittelbar durch Oxydation mit Chromsäure, salpetriger Säure u. a. m. wird in einer späteren Abhandlung berichtet.

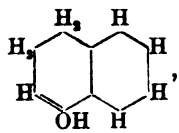
[2]) Vgl. auch Schroeter u. Thomas, Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. **101**, 162 (1918); Pohl und Rawicz, ebenda **104**, 95 (1919).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 884 (1890).

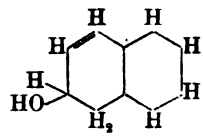
Digitized by Google

α- und β-Naphthol bei der katalytischen Reduktion so zu erklären, daß aus α-Naphthol primär ein ac-Δ^1-Dihydro-α-naphthol (Formel XI) entsteht, das als Enolform sich leicht in die gesättigte, relativ beständige Ketonform, das α-Tetralon (Formel X) umlagert, aus β-Naphthol dagegen primär ac-Δ^3-Dihydro-β-naphthol (Formel XII) entsteht, das sich nicht in ein Keton umlagern kann, sondern alsbald zum ac-Tetrahydro-β-naphthol weiter reduziert wird.

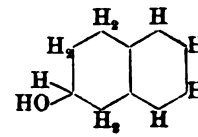
XI



XII



XIII

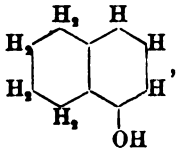


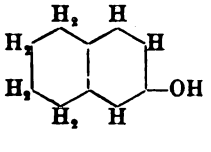
Zufolge diesen Darlegungen ist die Gewinnung der Phenole der Tetralinreihe in großem Maßstabe mittelst der bisher angewendeten Methoden teils kompliziert, teils überhaupt kaum durchführbar. Dagegen ist nach Auffindung der Methoden zur Reindarstellung der beiden Sulfosäuren des Tetralins (s. o.) die Alkalischmelze dieser Sulfosäuren der gegebene und auch gangbare Weg zur Herstellung der beiden Tetralole im großen. Für 1-Tetralol ist freilich nach den obigen Angaben auch die Gewinnung aus α-Naphthol möglich durch katalytische Reduktion, indem man jenes als Nebenprodukt neben α-Tetralon erhält.

Kalischmelze der Sulfosäuren, welche sich bei niederer Temperatur durchführen läßt als Natronschmelze, ist der letzteren vorzuziehen. Zu starke Temperatursteigerung und unnötig langes Fortsetzen der Schmelze bei Luftzutritt ist, besonders bei der Schmelze der 1-Tetralinsulfosäure, wie bei vielen Alkalischmelzen, bei denen man Komplikationen vermeiden will, tunlichst auszuschließen. Wir haben in dieser Weise 1-Tetralol (Formel XIV) und 2-Tetralol (Formel XV) im Laboratorium in größeren Portionen hergestellt. Im Tetralinwerk in

Digitized by Google

Rodleben sind die Schmelzen dann in dem technisch üblichen Umfange durchgeführt worden.

XIV 

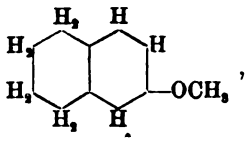
XV 

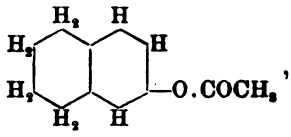
Die physikalischen Eigenschaften dieser so gewonnenen Tetralole stimmen im allgemeinen mit den in der Literatur für ar-Tetrahydro-*α*- und -*β*-naphthol angegebenen überein, nur haben wir insbesondere das 2-Tetralol, über welches wir in großen Quantitäten verfügten, während früheren Forschern nur winzige Mengen davon zur Verfügung standen, in reinerem Zustande erhalten, als frühere Bearbeiter. Mit überhitztem Wasserdampf unter vermindertem Druck sind die Tetralole leicht flüchtig, daher auch technisch bequem zu reinigen.

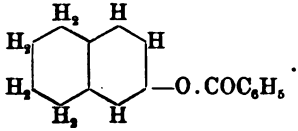
Die Tetralole lassen sich leicht veräthern, verestern, halogenisieren, sulfurieren, nitrieren, mit Diazokörpern kuppeln, carboxylieren, kondensieren usw., können also den Ausgangspunkt für die Gewinnung einer großen Zahl neuer Substanzen bilden, die für die Farbstofftechnik und Photochemie, Arzneischatz und Desinfektion, Harz- und Riechstoffindustrie, Gerberei u. a. m. Beachtung zu finden versprechen. Obschon, wie im folgenden zu berichten sein wird, schon erhebliche Arbeit in diesen Richtungen von uns geleistet worden ist, befinden wir uns doch noch erst im Anfang der Sichtung des reichen Materials.

Mit Dimethylsulfat liefert das 2-Tetralol den *2-Tetralolmethyläther* (Formel XVI), einen Riechstoff, mit Essigsäureanhydrid entsteht sehr leicht das *2-Tetralolacetat* (Formel XVII), mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung das wohlkrystallisierende, schwer verseifliche *2-Tetralolbenzoat* (Formel XVIII).

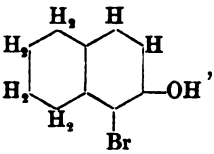
Digitized by Google

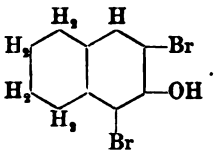
XVI 

XVII 

XVIII 

Mit ein Mol Brom gibt 2-Tetralol in Tetrachlorkohlenstofflösung ein einheitliches *1-Monobrom-2-tetralol* (Formel XIX), Schmelzp. 74,5°, und nicht das isomere 3-Brom-2-tetralol, wie aus der Untersuchung des aus ihm leicht entstehenden 1-Brom-3-nitro-2-tetralols (s. w. u.) hervorgeht. Zwar könnte das Brom auch noch in die aromatische 4-Stellung oder in den hydrierten Kern eingetreten sein, doch ist letzteres wegen der Indifferenz des Broms gegen Alkali oder Silber ausgeschlossen und ersteres unwahrscheinlich, da Phenole mit freien Ortho- (oder Para-) Stellungen im aromatischen Kern erfahrungsmäßig zunächst in diesen Stellungen halogensubstituiert werden.

XIX 

XX 

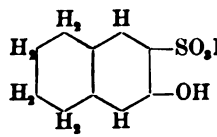
Bromiert man das 2-Tetralol mit 2 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung, so entsteht *1,3-Dibromtetralol*, Schmelzp. 37° (Formel XX); zwar scheint das Bromierungsprodukt nicht ganz einheitlich zu sein, da ein Teil davon ölig bleibt, jedoch kann auch dieser Teil über sein wohlkrystallisiertes, sich leicht bildendes *Acetyl*produkt bequem gereinigt werden. Der Beweis für die vizinale Stellung der Substituenten in diesem Produkt wird dadurch erbracht, daß es auch aus 2,3-Tetralolsulfosäure und aus 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure mit Bromwasser unter Abspaltung der Sulfogruppen entsteht.

Digitized by Google

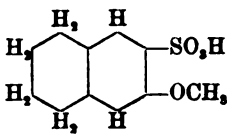
Die unmittelbare Chlorierung und Jodierung des 2-Tetralols ist untersucht, aber noch nicht genügend durchgearbeitet worden, so daß Mitteilungen hierüber vorläufig zurückgestellt werden.

Das 2-Tetralol und 1-Brom- und 1,3-Dibrom-2-tetralol haben wir auf bakterizide und entwicklungshemmende Wirkung gegenüber *Bact. coli*, *Staphylococcus pyog. alb.* sowie *Milzbrandsporen* geprüft und diese Substanzen auch in sehr starken Verdünnungen ungemein wirksam gefunden, so daß sie als Desinfektionsmittel die anderen Phenole weit übertreffen.

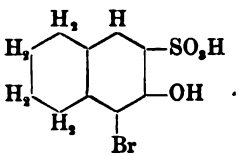
Durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure werden 2-Tetralol, dessen Methyläther sowie 1-Brom-2-tetralol sehr schnell und vollständig sulfuriert. Die Sulfosäuren: 2-Tetralol-3-sulfosäure, 2-Tetralolmethyläther-3-sulfosäure und 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure (Formel XXI, XXII, XXIII) scheiden sich aus den Sulfurierungsgemischen krystallinisch ab.

XXI 

,

XXII 

,

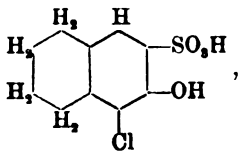
XXIII 

.

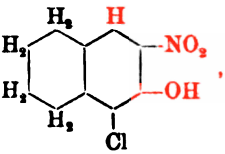
Die Konstitution der 2-Tetralol-3-sulfosäure und 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure ergibt sich daraus, daß letztere auch aus der ersteren durch Zusatz von Brom zu wäßriger Lösung erhalten und ferner, daß die 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure mit verdünnter Salpetersäure unter Ersetzung der Sulfogruppe durch NO_2 in 1-Brom-3-nitro-2-tetralol (Formel XXVI) verwandelt wird, dessen Struktur weiter unten bewiesen ist. Mit Chlor gibt die 2-Tetralol-3-sulfosäure eine 1-Chlor-2-tetralol-3-sulfosäure (Formel XXIV), welche ähnlich der Bromsulfosäure durch ver-

Digitized by Google

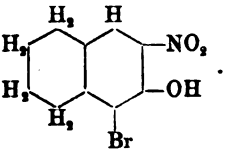
dünnte Salpetersäure 1-Chlor-3-nitro-2-tetralol (Formel XXV) übergeführt wird. Durch Kochen mit Salzsäure werden Tetralolsulfosäure und Bromtetralolsulfosäure wieder in 2-Tetralol und 1-Brom-2-tetralol unter Abspaltung von Schwefelsäure zurückgeführt.

XXIV 

,

XXV 

,

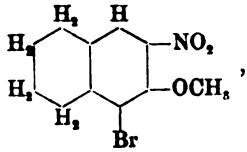
XXVI 

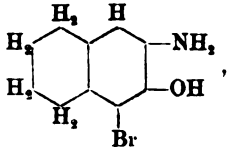
.

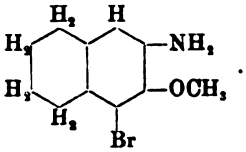
Das 1-Brom-3-nitro-2-tetralol (Formel XXVI) ist eine besonders schön in gelben Nadeln krystallisierende Substanz, sie bildet ein gleichfalls wohlkrystallisierendes, rotes, Wolle leuchtend orangerot anfärbendes Na-Salz, welches in Toluolsuspension mit Dimethylsulfat glatt den 1-Brom-3-nitro-2-tetralolmethyläther (Formel XXVII) liefert.

Die Stellung der Substituenten in diesen letzteren Substanzen wird dadurch bewiesen, daß 1-Brom-3-nitro-2-tetralol bei der Reduktion mit Zinnchlorür nicht nur Umwandlung der Nitrogruppe in die Aminogruppe, sondern z. T. auch Ersatz des Bromatoms durch H erleidet: es entsteht neben 1-Brom-3-amino-2-tetralol (Formel XXVIII) auch 3-Amino-2-tetralol (s. Strukturbeweis Formel XLVI), daher müssen im Bromnitro-2-tetralol und demnach auch in der Brom-2-tetralolsulfosäure OH und NO_2 bzw. OH und SO_3H in 2,3-Stellung stehen. Reduziert man dagegen Bromnitrotetralolmethyläther, so wird das Bromatom nicht eliminiert und es entsteht nur 1-Brom-3-amino-2-tetralolmethyläther (Formel XXIX).

Digitized by Google

XXVII 

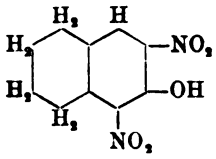
XXVIII 

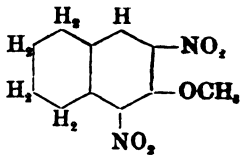
XXIX 

Die Haftenergie des Broms im 1-Brom-3-nitrotetralol wird also durch die *freie* Phenolgruppe gelockert, wahrscheinlich infolge Bildung einer „chinoiden" Desmotropform mit der Gruppierung $-C(=O)-C(H)(Br)-$, in welcher die Lockerung der Brombindung verständlich ist, während der entsprechende Methyläther (Formel XXIX) zu einer solchen Desmotropie nicht befähigt ist, daher die Brombindung die übliche Haftenergie behält.

Eine unmittelbare glatte *Mono*nitrierung des 2-Tetralols, seines Methyläthers oder seiner Ester oder der 1-Tetralol-3-sulfosäure ist bislang noch nicht erzielt worden, obschon bei verschiedenen Versuchen kleine Mengen einer mit Wasserdämpfen flüchtigen krystallinischen, gelben Substanz vom Schmelzp. 81—82° resultierten, welche wahrscheinlich ein ortho-Nitro-2-tetralol ist. Sehr glatt aber läßt sich die *Di*nitrierung bewirken: Löst man 2-Tetralol-3-sulfosäure (Formel XXI) in Wasser und versetzt mit 2 Mol Salpetersäure, so fällt unter Ersetzung der Sulfogruppe *1,3-Dinitro-2-tetralol*, Schmelzpunkt 141°, aus; dasselbe Dinitrotetralol (Formel XXX) liefert auch die 2-Tetralolmethyläthersulfosäure (Formel XXII) beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung mit Salpetersäure, so daß hier gleichzeitig Ersatz der Sulfogruppe durch NO_2 und Verseifung der Methoxylgruppe bewirkt wird.

Digitized by Google

XXX 

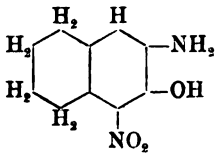
XXXI 

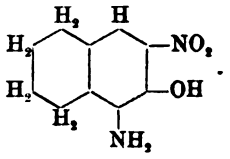
Dieses Dinitro-2-tetralol ist ebenso wie das Bromnitro-2-tetralol (Formel XXVI) unter den verwickelter zusammengesetzten Tetralinderivaten eines der am leichtesten zugänglichen, daher werden seine Umwandlungen etwas eingehender untersucht.

Das *Natrium-* und *Kaliumsalz* des 1,3-Dinitro-2-tetralols krystallisieren aus der Lösung in 2n-Natron- oder Kalilauge in orangegelben Krystallen aus und verpuffen bei 180—190° sehr heftig, das *Ammonium-*, *Barium-* und *Bleisalz* bilden zitronengelbe Niederschläge, die trocken ohne jede Verpuffung auf dem Platinblech abtrennen. Dies ist merkwürdig, weil die Sprengstofftechnik allgemein annimmt, daß besonders die *Blei*salze der polynitrierten Phenole explosiv und daher gefährlich seien; im vorliegenden Falle trifft das also *nicht* zu.

Mit Dimethylsulfat liefert trocknes Dinitrotetralolnatrium 1,3-Dinitrotetralolmethyläther (Formel XXXI), farblose Krystalle, Schmelzp. 86,5°.

Durch halbseitige Reduktion mit Zinnchlorür gibt 1,3-Dinitro-2-tetralol ein einheitliches Nitraminotetralol, Schmelzp. 127°, welches wohl 1-Nitro-3-amino-2-tetralol (Formel XXXII) sein dürfte, obschon auch die Formel eines 1-Amino-3-nitro-2-tetralols (Formel XXXIII) in Betracht kommen kann; der exakte Stellungsbeweis, der sich vermutlich auf Grund des vorliegenden Materials leicht erbringen lassen wird, steht noch aus.

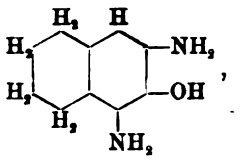
XXXII 

XXXIII 

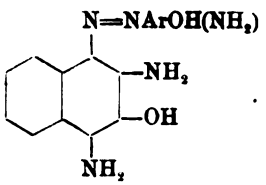
Digitized by Google

Durch Reduktion mit 6 Mol Zinnchlorür wird das Dinitro-2-tetralol in 1,3-Diamino-2-tetralol (Formel XXXIV), Schmelzp. 215°, umgewandelt; da dieses mit Diazolösungen leicht zu Azofarbstoffen (Formel XXXV) kuppelt, sind in letzteren alle Stellen des aromatischen Ringes im Tetralin substituiert:

XXXIV

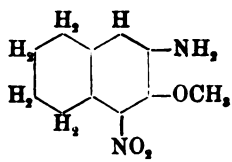


XXXV

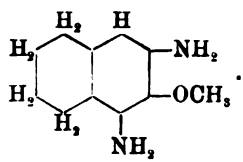


Der 1,3-Dinitro-2-tetralolmethyläther (Formel XXXI) wird in analoger Weise wie das freie Phenol mit 3 Mol Zinnchlorür in *1-Nitro-3-amino-2-tetralolmethyläther* (Formel XXXVI?), Schmelzp. 117°, mit 6 Mol Zinnchlorür in den bei 89° schmelzenden *1,3-Diamino-2-tetralolmethyläther* (Formel XXXVII) verwandelt. Praktisch wichtig ist, daß man das letztere Diamin auch durch *katalytische* Reduktion des 1,3-Dinitro-2-tetralolmethyläthers in Tetralinlösung erhalten kann.

XXXVI



XXXVII



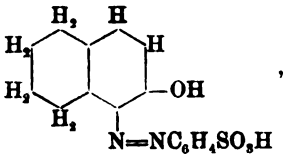
Monoaminoderivate des 2-Tetralols und seines Methyläthers haben wir auf verschiedenen Wegen erhalten und alle drei möglichen Isomeren hergestellt:

Kuppelt man 2-Tetralol in alkalischer Lösung mit Diazosulfanilsäure, so entsteht in normal verlaufender Reaktion ein rotbrauner *Farbstoff* (Formel XXXVIII), der einheitlich als *2-Tetralol-1-azobenzol-4'-sulfosäure* zufolge seines Auf- und Abbaues aufzufassen ist; denn durch „Azospaltung" mit Zinnchlorür erhält man neben Sulfanilsäure nur *ein Aminotetralol* (Formel XXXIX), Schmelz-

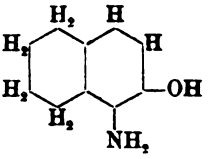
Digitized by Google

punkt 148°, welches als 1,2-Derivat aus folgenden Gründen angesprochen werden muß: Durch Nitrierung

XXXVIII

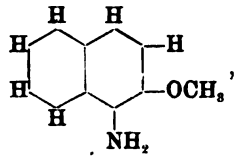


XXXIX

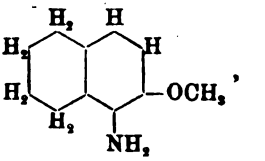


von β-Naphtholmethyläther erhält man als überwiegendes Hauptprodukt 1-Nitro-2-naphtholmethyläther[1]), Schmelzpunkt 126°, dessen Struktur als 1,2-Derivat schon frühere Forschungen bewiesen haben. Durch Reduktion dieses Äthers mit Zinnchlorür oder dergleichen erhält man glatt *1-Amino-2-naphtholmethyläther* (Formel XL), dessen Schmelzpunkt im Widerspruch mit der Literatur, welche vielleicht infolge eines Druckfehlers 84° angibt, bei 54° liegt. Reduziert man diesen Aminonaphtholäther mit Natrium und Amylalkohol, so erhält man, analog der Natriumreduktion des α-Naphthylamins, welche, wie bekannt, hauptsächlich *ar*-Tetrahydro-α-naphthylamin ergibt, *ar*-Tetrahydro-β-methoxy-α-naphthylamin, das nach meiner Nomenklatur *1-Amino-2-tetralolmethyläther* (Formel XLI)

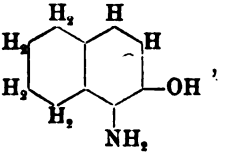
XL



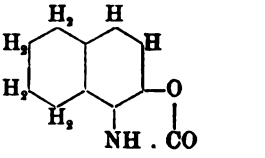
XLI



XLII



XLIII



zu benennen ist. Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr wird dieser Äther verseift, und man erhält

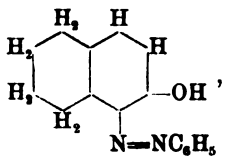
[1]) Zentralbl. 1897, I, 239; Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3802 (1906); Arch. sc. phys. et nat. Genève [4] 16, 191 (1903).

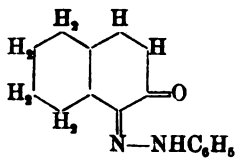
Digitized by Google

das 1-Amino-2-tetralol (Formel XXXIX und XLII), Schmelzp. 148°, dessen Struktur damit bewiesen ist.

Das Chlorhydrat dieses 1-Amino-2-tetralols liefert beim Verschmelzen mit Harnstoff ein cyclisches Urethan, *1,2-Carbonylaminotetralol* (Formel XLIII), Schmelzp. 189 bis 190°.

Auch bei der Kupplung von 2-Tetralol mit Diazobenzol hat sich meistens ein einheitlicher Körper vom Schmelzp. 84° und gutem Krystallisationsvermögen gebildet, der zufolge seiner glatten Azospaltung mittels Hydrosulfit in das oben als solches erwiesene 1-Amino-2-tetralol (Formel XXXIX und XLII) und Anilin als 2-Tetralol-1-azobenzol (Formel XLIV) zu bezeichnen ist; seine Alkaliunlöslichkeit, die es bekanntlich mit anderen Ortho-oxyazokörpern teilt, weist andererseits auf die Formel eines Chinonphenylhydrazons (Formel XLV) hin.

XLIV 

XLV 

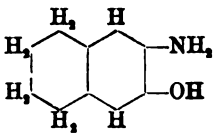
Man sieht also, daß ebenso wie das Brom auch die Azogruppe die 1-Stellung im 2-Tetralol bevorzugt, während die Sulfogruppe die 3-Stellung aufsucht. Zuweilen haben wir freilich bei der Kupplung des 2-Tetralols mit Diazobenzol unter anscheinend analogen Bedingungen auch in beträchtlicher Menge einen bei 110° schmelzenden, in glänzenden roten Nadeln krystallisierenden, ebenfalls alkaliunlöslichen Azokörper erhalten, der mit dem obigen 2-Tetralol-1-azobenzol isomer war, indem er bei der Azospaltung ein anderes Aminotetralol, Schmelzp. 173°, lieferte, das auch ein Orthoderivat zu sein schien, indem es mit Harnstoff ein cyclisches Oxazolon, Schmelzp. 188°, lieferte; aber wir haben diesen rätselhaften Azokörper später nicht mehr erhalten, weshalb ich diese Mitteilung mit Vorbehalt mache.

Digitized by Google

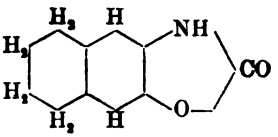
Jedenfalls war das aus diesem Azokörper, Schmelzpunkt 110°, erhaltene Aminotetralol weder identisch mit 2,3-, noch mit 2,4-Aminotetralol (Formel XLVI und LVII), deren Gewinnung und Eigenschaften nunmehr erörtert werden sollen:

3-Amino-2-tetralol (Formel XLVI) wird zunächst bei der Reduktion des 1-Brom-3-nitro-2-tetralols (Formel XXVI), wie schon oben erwähnt wurde, neben dem

XLVI



XLVII

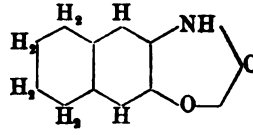


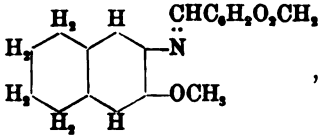
1-Brom-3-amino-2-tetralol gewonnen. Das so gewonnene Aminotetralol unterscheidet sich von dem 1-Amino-2-tetralol durch seinen um 54° höheren Schmelzpunkt, durch verschiedene Löslichkeit und Verschiedenheit der Salze. Als Orthoderivat charakterisiert es sich dadurch, daß es beim Erhitzen seines Chlorhydrates mit Harnstoff ein cyclisches Oxazolon, das 3,2-Carbonylaminotetralol, Schmelzp. 196° (Formel LXVII) liefert, das im Gemisch mit dem 1,2-Carbonylaminotetralol, Schmelzp. 189—190° (Formel XLIII), eine Schmelzpunktdepression auf 144° gibt, also mit diesem isomer ist. — Dieses gleiche 3,2-Carbonylaminotetralol wurde nun auch aus der weiter unten zu beschreibenden 2-Tetralol-3-carbonsäure oder 2-Tetralsalicylsäure (Formel XLVIII) erhalten, deren Azid $C_{10}H_{10}\begin{cases}[3]CON_3\\[2]OH\end{cases}$ nach der von mir ausgearbeiteten Methode[1]) beim Erwärmen in Toluollösung quantitativ unter N_2-Abspaltung und Umlagerung jenes 3,2-Carbonylaminotetralol, Schmelzp. 196°, liefert. Durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wird dieses so gewonnene Carbonylaminotetralol glatt in dasselbe 3-Amino-2-tetralol gespalten, welches aus 1-Brom-3-nitro-2-tetralol erhalten

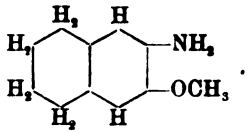
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2336, 3356 und a. O.

Digitized by Google

worden war. — Auch folgende, sehr glatt verlaufende Reaktionsserie des 3,2-Aminotetralols stimmt mit dessen Strukturauffassung völlig überein: Mit Piperonal in alkoholischer Lösung setzt sich dieses Aminotetralol sehr glatt und schnell um zu dem Piperonylidenaminotetralol, Schmelzp. 160°, welches wegen seiner Alkali*un*löslichkeit als orthocyclisches Derivat (Formel XLVIII) aufzufassen sein dürfte. In alkoholischem Kali aber löst sich diese Verbindung unter Ringspaltung auf und liefert nun in dieser Lösung mit Dimethylsulfat den 3-Piperonyliden-amino-2-tetralolmethyläther (Formel XLIX), Schmelzp. 120°, der durch Salzsäure glatt in Piperonal und 3-Amino-2-tetralolmethyläther (Formel L), Schmelzp. 86°, gespalten wird, welcher mit dem oben erörterten, aus bekannten Naphthalinderivaten gewonnenen, 1-Amino-2-tetralol-methyläther (Formel XLI), Schmelzp. 64°, isomer ist.

XLVIII 

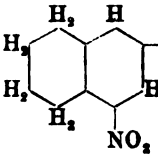
XLIX 

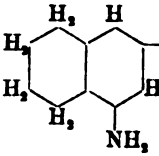
L 

Größere Schwierigkeiten als die Bereitung des 1- und des 3-Amino-2-tetralols bot die Gewinnung des 4-Amino-2-tetralols. Sie wurde dennoch, besonders im Hinblick auf das noch ungelöste Rätsel, welches der oben erwähnte aus 2-Tetralol mit Diazobenzol entstandene, bei 110° schmelzende Azokörper und das daraus gewonnene Aminotetralol aufgab, durchgeführt. Es wurde versucht, aus 1-Aminotetralin-3-sulfosäure (Formel LII), welche durch Sulfieren von 1-Nitrotetralin und Reduktion der so als einziges Produkt gewonnenen 1-Nitrotetralin-3-sulfosäure (Formel LI) sehr glatt gewonnen werden kann, durch Alkalischmelze zu diesem Aminotetralol zu

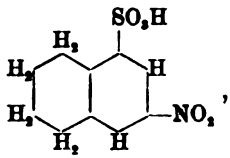
Digitized by Google

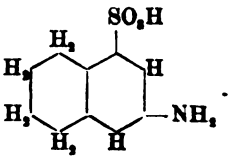
gelangen, aber vergeblich, da bei der Schmelze die SO_3H-Gruppe größtenteils als Schwefelsäure abgespalten und 1-Aminotetralin gebildet wird.

LI  ,

LII  .

Dasselbe Ergebnis hatte die Schmelze von 1-Toluolsulfonaminotetralin-3-sulfosäure $C_7H_7SO_2NH[1]C_{10}H_{10}[3]SO_3H$. Aus 2-Nitrotetralin wurde auch die isomere 2-Nitrotetralin-4-sulfosäure (Formel LIII) und aus ihr, katalytisch in wäßriger Lösung reduzierend, die 2-Amino-4-tetralinsulfosäure (Formel LIV) dargestellt.[1])

LIII  ,

LIV  .

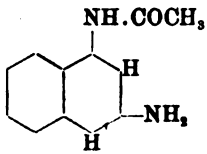
Es wurde dann versucht, 4-Nitro-2-aminotetralin (vgl. vorige Abhandlung, Formel XXXIV) durch Verkochen seines Diazoniumsulfats in 4-Nitro-2-tetralol umzuwandeln; aber es resultierten unter verschiedenen Bedingungen nur teilweise alkalilösliche Harze verwickelter Zusammensetzung. Beim Verkochen des Nitrodiazoniumsulfats mit Alkohol, die vielleicht zu einem Nitrotetraloläther hätte führen können, wurde ziemlich glatt reines 1-Nitrotetralin gewonnen. Übrigens verhalten sich die isomeren Nitramine der Tetralinreihe

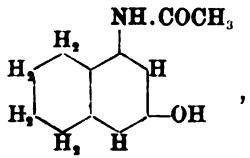
[1]) Da 1-Aminotetralin-4-sulfosäure $NH_2[1]C_{10}H_{10}[4]SO_3H$ durch Sulfurieren von 1-Aminotetralin schon hergestellt ist [vgl. Journ. chem. soc. 85, 755 (1904)], sind von den sechs möglichen Aminotetralinsulfosäuren nur noch die drei möglichen Orthoderivate bislang unbekannt. Die obigen beiden Nitrosulfosäuren unterscheiden sich durch die Schmelzpunkte der entsprechenden Sulfamide (für Formel LI = 187°, für Formel LIII = 211°), die entsprechenden Aminosulfosäuren sind von der 1,4-Säure durch etwas größere Löslichkeit in Wasser zu unterscheiden.

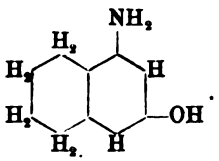
Digitized by Google

ähnlich: die Diazotierung dieser Substanzen erfolgt normal, aber die Verkochung der Diazoniumsalze mit Wasser verläuft verwickelt.

Es gelang aber glatt, das 4-Acetamino-2-amino-teträlin[1]) (Formel LV) durch Diazotieren und Verkochen in 4-Acetamino-2-tetralol umzuwandeln (Formel LVI) und durch dessen Spaltung zum 4-Amino-2-tetralol (Formel LVII) zu kommen.

LV 

LVI 

LVII 

Der Schmelzpunkt dieses durch seine Bildungsweise, welche vom meta-Dinitrotetralin (s. vorige Abhandlung, Formel VI) ausgeht, zweifellos als meta-Derivat erwiesenen Aminotetralols liegt bei 177° und die Eigenschaften dieses Körpers (schwer lösliches Chlorhydrat) sind durchaus verschieden von denen *des* Aminotetralols, welches aus dem unaufgeklärten Benzolazo-2-tetralol, Schmelzp. 110°, erhalten wurde, dieses ist also demnach *kein* meta-Derivat, wie anfangs vermutet wurde.

Die Substitution des 1-Tetralols ist in der mehrfach erwähnten Publikation von Green und Rowe, soweit Sulfierung und Nitrierung in Frage kommt, bereits untersucht worden, und auch andere Forscher haben sich mit diesem nach den Bambergerschen Methoden schon früher laboratoriumszugänglichen Körper hier und da beschäftigt.[2])

[1]) Vgl. auch vorige Abhandlung S. 79.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1893 (1888); 23, 215 (1890); 31, 397 (1897).

Digitized by Google

Um 1,4-Aminotetralol zu erhalten, haben wir zwei Wege eingeschlagen: 1-Tetralol wurde mit Sulfanilsäurediazid gekuppelt und der dabei entstehende Farbstoff 1-Tetralol-4-azobenzol-4'-sulfosäure (Formel LVIII) mittels Hydrosulfit in das 1,4-Aminotetralol, Schmelzp. 147° (Formel LX), und Sulfanilsäure gespalten. Der Äthyläther dieses Aminophenols: 1-Äthoxy-4-aminotetralol ist bereits von Jacobson und Turnbull[1]) aus 4-Benzolazo-1-tetraloläthyläther durch Spaltung mit Zinnchlorür neben 3-Anilino-4-amino-1-tetraloläthyläther erhalten worden. Wir haben den Benzolazotetraloläthyläther aus Benzolazo-1-tetralol mit alkoholischem Kali und Bromäthyl hergestellt und durch katalytische Reduktion *ohne* Nebenprodukt zu dem 4-Amino-1-tetraloläthyläther spalten können.

Es wurde dann versucht, das 4-Amino-1-tetralol aus dem von Green und Rowe (l. c.) beschriebenen 4-Nitro-1-tetralol $NO_2[4]C_{10}H_{10}[1]OH$ zu erhalten. Es zeigt sich aber, daß dieses vermeintliche p-Nitrotetralol, *p-Nitrosotetralol* ist. Green und Rowe haben sich hier in sonderbarer Weise geirrt, anscheinend auf Grund falscher Analysen. Die genannten Forscher mischen eine alkalische Lösung 1-Tetralol mit vermeintlich 2 Mol. Gewicht Nitrit und fügen dann Schwefelsäure hinzu. Abgesehen davon, daß diese Menge, um aus dem Gemisch *Nitro*tetralol der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}(OH) + 3NO_2H = C_{10}H_{10}(OH)(NO_2) + 2NO + 2H_2O$$

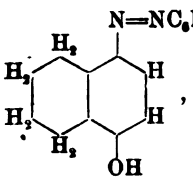
entsprechend zu erhalten, ungenügend wäre — denn die Gleichung verlangt nicht 2, sondern 3 Mol. Gewicht Nitrit —, so ist aus dem experimentellen Teil der fraglichen Arbeit zu ersehen, daß dort auf 10 g 1-Tetralol nur 7,2 g Nitrit, d. h. nur 1,5 Mol. Gewicht, angewendet worden und dies noch unter der Voraussetzung, daß das Nitrit 100 prozentig war. Unter diesen Umständen konnte keinesfalls p-*Nitro*tetralol in der theoretischen Menge

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 898 (1897).

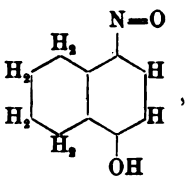
Digitized by Google

entstehen, wie Green und Rowe angeben, vielmehr bildet sich, wie wir fanden, als Rohprodukt gewogen, ungefähr die berechnete Menge p-Nitrosotetralol (Formel LIX) und die von Green und Rowe angegebenen Stickstoffbestimmungen und Titantrichloridtitrationen sind falsch, was freilich bei den großen Wertunterschieden der letzteren Methode gegenüber einer Nitrogruppe einerseits und einer Nitrosogruppe andererseits schwer erklärlich ist.

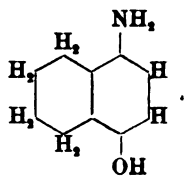
LVIII



LIX



LX

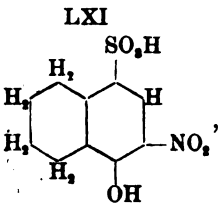


Das p-Nitrosotetralol wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu dem durch Mischschmelzpunkt identifizierten gleichen 4-Amino-1-tetralol reduziert, welches aus 1-Tetralol-4-azobenzolsulfosäure erhalten worden war.

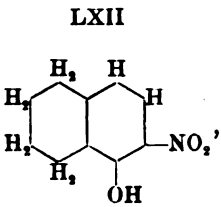
Da immerhin für dieses Aminotetralol auch noch die 2,1-Stellung möglich gewesen wäre, wurde das letztere gleichfalls auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt und seine Nichtidentität mit dem obigen 4,1-Aminotetralol festgestellt:

Nach der Vorschrift von Green und Rowe wurde durch Hydrolyse des Nitrierungsproduktes der 1-Tetralolsulfosäure, der von Green und Rowe als 2-Nitro-1-tetralol-4-sulfosäure (Formel LXI) bezeichneten Säure, das 2-Nitro-1-tetralol (Formel LXII) hergestellt und mit Zinnchlorür zu 2-Amino-1-tetralol (Formel LXIII), Schmelzp. 110—111°, reduziert. Dieses Aminotetralol liefert beim Schmelzen

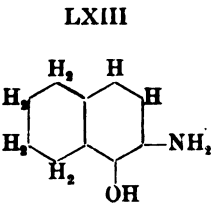
LXI



LXII

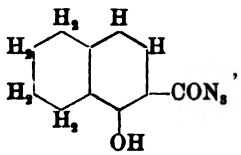


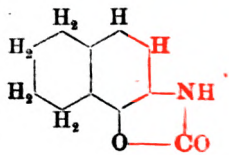
LXIII



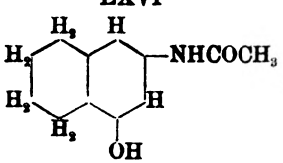
Digitized by Google

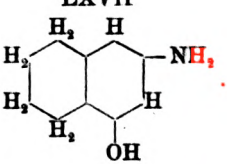
seines Chlorhydrates mit Harnstoff ein cyclisches Oxazolon, das 2,1-Carbonylaminotetralol (Formel LXV), Schmelzpunkt 205°. Das gleiche Oxazolon wurde nun aus dem Azid (Formel LXIV) der 1-Tetralol-2-carbonsäure oder 1,2-Tetralsalicylsäure (s. weiter unten, Formel LXXII) beim Kochen in Toluollösung durch quantitativ verlaufende Spaltung in N_2 und Umlagerung des Molekültorso in das cyclische Urethan oder Oxazolon, Schmelzpunkt 205° (Formel LXIV), erhalten, dadurch ist für die Substanzen dieser Reihe die 1,2-Stellung exakt bewiesen, und es bleibt für das oben beschriebene Aminotetralol und seine Generatoren nur die 1,4-Stellung übrig.

LXIV 

LXV 

Zu Ergänzung des Bildes der Aminotetralole wurde dann schließlich noch das 3-Amino-1-tetralol hergestellt und zwar auf analogem Wege, wie das stellungsisomere 4-Amino-2-tetralol; 3-Acetamino-1-aminotetralin (vgl. vorige Abhandlung, Formel XXXI) wurde in stark saurer Lösung diazotiert und verkocht; das so erhaltene 3-Acetamino-1-tetralol (Formel LXVI), Schmelzp. 207°, wird durch Verseifen mit Salzsäure in 3-Amino-1-tetralol (Formel LXVII), Schmelzp. 197°, verwandelt.

LXVI 

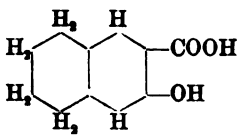
LXVII 

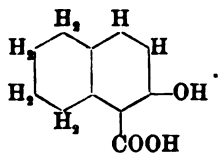
Hiermit sind wie die Nitramine (vgl. zweite Abhandlung, Tabelle S. 36 und 37) so auch alle theoretisch möglichen aromatischen Aminophenole der Tetralinreihe von uns dargestellt und ihrer Struktur nach festgestellt

Digitized by Google

worden; sie sind in der folgenden Tabelle nochmals übersichtlich zusammengestellt (S. 108).

o-Tetralolcarbonsäuren, Tetralsalicylsäuren. Die Umwandlungen der Tetralole in Orthooxycarbonsäuren des Tetralins vollzieht sich leicht nach bekannten Methoden. Aus 2-Tetralol wurde nur 2-Tetralol-3-carbonsäure, *2,3-Tetralsalicylsäure*, Schmelzp. 182° (Formel LXVIII), erhalten; da aber die Rohsäure, besonders wenn man nicht die weiter unten erwähnte Reinigung über den Methylester vornimmt, zuweilen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als den oben angegebenen zeigt, so liegt es in diesen Fällen nahe, anzunehmen, daß der 2,3-Säure ein wenig von der 2-Tetralol-1-carbonsäure (Formel LXIX) beigemengt ist, die aber in reinem Zustande bisher nicht isoliert wurde und jedenfalls bei den gewählten Bedingungen nur in geringem Maße entsteht.

LXVIII 

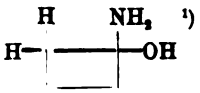
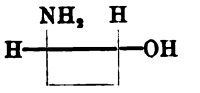
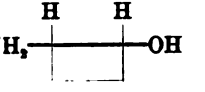
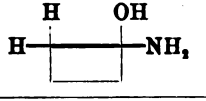
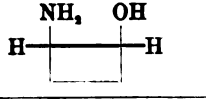
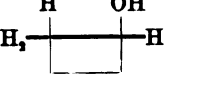
, LXIX 

.

Es ist also auch hier wieder ein Unterschied zwischen Naphthalin- und Tetralinderivaten festzustellen; β-Naphtholnatrium gibt bei 120—140° 2-Naphthol-1-carbonsäure[1]) und erst bei Temperaturen über 200—250° 2-Naphthol-3-carbonsäure. Ich habe auf 2-Tetralol, entweder als trockenes Salz oder bequemer auf das Gemisch des Phenols mit trockenem Kaliumcarbonat bei 120—160° CO_2 einwirken lassen und dabei, wie gesagt, fast ausschließlich die 2,3-Säure erhalten. Ob die 2-Tetralol-1-carbonsäure etwa, umgekehrt wie beim β-Naphthol, bei höherer Temperatur aus 2-Tetralol erhalten wird, bleibt vorläufig dahingestellt. Zur Reindarstellung der 2-Tetralol-3-carbonsäure dient am besten ihr wohlkrystallisierender *Methylester*, Schmelzp. 42°, Siedep. 187°

[1]) Vgl. Tijmstra u. Egging, Ber. d. d. chem. Ges. 39, (1906) und a. O.

Digitized by Google

		Schmelzpunkt		Schmelzp.
2-Amino-1-tetralol	 [1]	110—111°	Oxazolon	205°
3-Amino-1-tetralol		197°	Acetylderivat . .	211°
4-Amino-1-tetralol		146,5°	Äthyläther . . .	60°
1-Amino-2-tetralol		148°	Oxazolon	190°
3-Amino-2-tetralol		201°	Oxazolon	196°
4-Amino-2-tetralol		177°	Acetylderivat . .	219°

[1]) Über die hier verwendeten Formelzeichen für Tetralin s. vorige Abhandlung S. 37 Anm. 1.

Digitized by Google

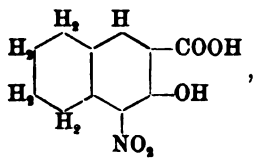
unter 17 mm Druck; der *Äthylester* ist ein Öl. Der Methylester bildet ein schwer lösliches Na-Salz, während das Natriumsalz der 2,3-Tetralsalicylsäure selber leicht in Wasser löslich ist. Das *Anilid* der 2,3-Tetralsalicylsäure, aus der Säure und Anilin mit Phosphortrichlorid erhältlich, schmilzt bei 182—184°. Die *2-Acetyltetralol-3-carbonsäure* $CH_3COO[2]C_{10}H_{10}[3]COOH$, aus der Tetralsalicylsäure mit Essigsäureanhydrid leicht erhältlich, schmilzt bei 142—143°, und gibt im Gegensatz zu dieser, welche mit Eisenchlorid tiefblau gefärbt wird, keine Färbung mit Eisenchlorid. Behufs Strukturbestimmung wurde der Methylester der 2,3-Tetralolcarbonsäure in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat zum *2-Tetralol-3-carbonsäurehydrazid* $HO[2]C_{10}H_{10}[3]CO.NHNH_2$, Schmelzp. 146°, umgesetzt; dieses Hydrazid zeichnet sich durch ein in Aceton und auch anderen Lösungsmitteln schwer lösliches *Acetonhydrazon* $HO[2]C_{10}H_{10}CO.NHN:C(CH_3)_2$, Schmelzp. 233°, aus. Wird die Lösung des Hydrazids in Alkohol–Eisessig mit Natriumnitrit versetzt, so bildet sich das wohlkrystallisierende *2-Tetralol-3-carbonsäureazid* $HO[2]C_{10}H_{10}[3]CON_3$, Schmelzp. 99—100°, das kurz oberhalb des Schmelzpunktes verpufft, beim Erwärmen in Toluollösung aber, wie schon oben (vgl. Formeln XLVI und XLVII) erörtert, quantitativ in N_2 und *Carbonyl-3,2-aminotetralol* zerlegt bzw. umgelagert wird.

Da die Struktur des 3,2-Aminotetralols durch seine anderweitige Bildungsweise (s. oben) schon erwiesen ist, ist damit auch der Ort der Carboxylgruppe in der 2-Tetralol-3-carbonsäure bewiesen. Auch über das *2-Tetralol-3-carbonsäureamid*, das sich aus den Estern mit alkoholischem Ammoniak aber nur träge bildet, ist die Umlagerung in das 2,3-Tetralylenoxazolon bewirkt worden, aber diese Umsetzungen verlaufen meist weniger glatt und sind daher zum Strukturbeweis weniger geeignet.

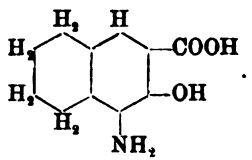
Leicht wird die 2-Tetralol-3-carbonsäure nitriert, es entsteht eine Mononitrosäure, die mit großer Wahrscheinlichkeit als *1-Nitro-2-tetralol-3-carbonsäure*, Schmelzp. 202°

Digitized by Google

(Formel LXX), aufzufassen ist, weil Phenolgruppen die substituierende Nitrogruppe in Ortho- oder Parastellung zu dirigieren pflegen und in der 2-Tetralol-3-carbonsäure nur noch eine Orthostellung, nämlich die 1-Stelle, frei ist. Katalytisch reduziert, gibt diese Nitrosäure glatt 1-Amino-2-tetralol-3-carbonsäure, Schmelzp. 208—210° (Formel LXXI), die ein schwer lösliches Chlorhydrat und mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat liefert. Es ist bemerkenswert, daß diese Aminosalicylsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein unscharfe, zu niedrige Titerwerte gibt; man sollte erwarten, daß Amino- und Phenolgruppe sich gewissermaßen neutralisieren und so die Acidität der Carbonylgruppe unbeeinflußt bliebe, offenbar aber überwiegt die intramolekular salzbildende Wirkung der Aminogruppe; die Diacetylaminotetralolcarbonsäure titriert sich wieder scharf einbasisch.

LXX 

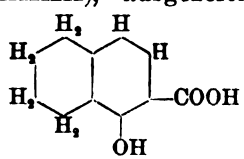
,

LXXI 

.

Nach Untersuchungen, die Herr Geheimrat J. Pohl in seinem Institut auszuführen die Güte hatte, wirkt die 2-Tetralol-3-carbonsäure beim Kaninchen schon in geringer Menge stark temperaturherabsetzend (mehr als viermal so stark als gewöhnliche Salicylsäure). Bei der 2-Acetyltetralol-3-carbonsäure und der 1-Amino-2-tetralol-3-carbonsäure ist diese Wirkung abgeschwächt. Alle drei Substanzen sind gärungshemmend.

1-Tetralol wird ebenso glatt carboxyliert, wie 2-Tetralol, und es entsteht die theoretisch allein mögliche 1-Tetralol-2-carbonsäure, *1,2-Tetralsalicylsäure*, Schmelzp. 165—166° (Formel LXXII), ausgezeichnet durch ein

LXXII 

Digitized by Google

schwer lösliches Natriumsalz. Der Methylester dieser Säure schmilzt bei 55—56°, die 1-Acetyltetralol-2-carbonsäure bei 170°, letztere gibt im Gegensatz zu der intensiven Blaufärbung der Muttersäure mit Eisenchlorid keine Färbung. Physiologisch verhält sich die 1,2-Säure wie die 2,3-Säure. Das *Hydrazid* der 1,2-Tetralsalicylsäure schmilzt bei 205°, liefert im Gegensatz zu der 2,3-Säure ein *leicht* lösliches Acetonhydrazon, Schmelzp. 136°, und ein wohlkrystallisierendes Azid, Schmelzp. 84°, von dessen quantitativer Spaltung durch Kochen in Toluollösung zu N_2 und 1,2-Carbonylaminotetralol (Formel LXV) oben berichtet wurde.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von *Svanoe, H. Einbeck, H. Geller, E. Riebensahm*[1]).)

Inhalt: I. 2-Tetralinsulfosäure (S. 111). — II. 1-Tetralinsulfosäure (114). — III. 1- und 2-Tetralthiol (S. 117). — IV. A. 2-Tetralol (S. 119). — B. 2-Tetralol-3-sulfosäure (S. 122). — C. 1-Brom-2-tetralol (S. 124). — D. 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure (S. 125). — E. 1,3-Dibromtetralol (S. 126). — F. 1-Brom-3-nitro-2-tetralol (S. 128). G. 1-Chlor-3-nitro-2-tetralol (S. 129). — H. 1-Brom-3-amino-2-tetralol (S. 130). — I. 3-Amino-2-tetralol (S. 131). — K. 1-Amino-2-tetralol (S. 134). — L. 1-Aminotetralin-3-sulfosäure und 2-Aminotetralin-4-sulfosäure (S. 139). — M. 1-(4-)Amino-3-(2-)tetralol (S. 141). — N. 1,3-Dinitro-2-tetralol (S. 142). — O. 1-Nitro-3-amino-2-tetralol (S. 144). — P. 1,3-Diamino-2-tetralol (S. 146). — Q. 2-Tetralol-3-carbonsäure (S. 147). — V. A. 1-Tetralol (S. 151). — B. 4-Nitroso-1-tetralol (S. 152). — C. 4-Amino-1-tetralol (S. 153). — D. 2-Amino-1-tetralol (S. 155). — E. 3-Amino-1-tetralol (S. 157). — F. 1-Tetralol-2-carbonsäure (S. 158).

I. *2-Tetralinsulfosäure* (Formel I).

660 g Tetralin werden unter Rühren in 800 g konz. Schwefelsäure eingetragen; das Gemisch erwärmt sich und wird zum Schluß auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der rot gefärbten Lösung mit Wasser keine oder nur noch eine geringe Trübung gibt. Nach

[1]) Inaugural-Dissertation, Darmstadt 1921.

Digitized by Google

dem Erkalten erstarrt die Mischung zu einem steifen Krystallbrei, da die Sulfosäure in mäßig verdünnter Schwefelsäure ziemlich schwer löslich ist. Die abgepreßten Krystalle können zur Reinigung aus Chloroform oder aus Schwefelsäure umkrystallisiert werden und schmelzen dann bei 75°.

0,7171 g (aus Chloroform) brauchten 28,9 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge

	Ber. für $C_{10}H_{12}SO_3.2H_2O$	Gef.
Molgew.	248	248

Wird das Sulfurierungsgemisch vor dem Erstarren in etwa 2 Liter gesättigte Kochsalzlösung unter Rühren eingetragen, so scheidet sich fast quantitativ das *Natriumsalz* der 2-Tetralinsulfosäuren aus; es wird abgesogen, mit Kochsalzwasser gewaschen, abgepreßt und getrocknet. Das Rohsalz enthält neben etwas Kochsalz einige Prozente 1-tetralinsulfosaures Natriumsalz, in der Hauptmenge besteht es aus 2-tetralinsulfosaurem Natrium. Zur Reinigung wird es aus der 4fachen Menge Wasser umkrystallisiert und bildet glänzende Blättchen mit 1 Mol Krystallwasser:

0,4661 g verloren bei 130° 0,0336 H_2O.
0,4325 g (wasserfrei) gaben 0,1328 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{10}H_{11}.SO_3Na+H_2O$	Gef.
H_2O	6,98	7,20
	Ber. für $C_{10}H_{11}SO_3Na$	**Gef.**
Na	9,83	9,94

Die heiß gesättigte Lösung des Na-Salzes gibt beim Versetzen mit 2n-Bariumchloridlösung quantitativ das *Bariumsalz* der 2-Tetralinsulfosäure, welches nach Umkrystallisieren aus 17 Tln. kochendem Wasser glänzende Blättchen bildet, die lufttrocken wasserfrei sind:

0,4800 g gaben 0,1990 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{20}H_{22}S_2O_6Ba$	Gef.
Ba	24,55	24,40

Das *Bleisalz* der 2-Tetralinsulfosäure, aus dem doppelten Gewicht heißen Wassers umkrystallisiert, bildet kleine Blättchen mit 1 Mol H_2O:

Digitized by Google

1,3118 g verloren bei 130° 0,0356 H_2O.
1,2762 g (wasserfrei) gaben 0,6111 SO_4Pb.

Ber. für $C_{20}H_{22}S_2O_6Pb+H_2O$		Gef.
H_2O	2,78	2,71
Ber. für $C_{20}H_{22}S_2O_6Pb$		**Gef.**
Pb	32,91	32,71

Das *Ammoniumsalz* der 2-Tetralinsulfosäure ist in Wasser von 20° 1:20, in heißem Wasser leicht löslich, krystallisiert in seidenglänzenden Blättchen ohne Krystallwasser.

0,5710 g gaben 0,042 g NH_3.

Ber. für $C_{10}H_{15}SO_3N$		Gef.
NH_3	7,42	7,35

2-Tetralinsulfochlorid, $C_{10}H_{11}[2]SO_2Cl$: 120 g trocknes 2-Tetralinnatriumsulfonat wurden mit 60 g Phosphorpentachlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die verflüssigte Mischung auf Eis gegossen, das sich ausscheidende Sulfochlorid abgesogen, gewaschen, getrocknet; Ausbeute 105 g. Aus der doppelten Menge Äther umkrystallisiert, bildet es farblose Tafeln, Schmelzpunkt 58°, siedet unter 18 mm Druck bei 197—200°.

0,9370 g brauchten nach Hydrolyse 8,12 ccm n-Natronlauge und 4,06 ccm n-Silbernitrat.

Ber. für $C_{10}H_{11}SO_2Cl$		Gef.
Molgew.	230,5	230,8; 230,8

Beim Digerieren des Chlorids mit 10prozentigem Ammoniak tritt nach kurzer Zeit lebhafte Selbsterwärmung ein, und es entsteht in quantitativer Ausbeute *2-Tetralinsulfosäureamid*, $C_{10}H_{11}[2]SO_2.NH_2$, Schmelzp. 135 bis 137° nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol. — *2-Tetralinsulfosäureanilid*, $C_{10}H_{11}[2]SO_2.NHC_6H_5$, aus Chlorid mit Anilin in ätherischer Lösung, schmilzt nach Umkrystallisieren aus der 5fachen Menge Alkohol bei 155—156°.

Über die Bildung des 2-Tetralinsulfochlorids neben 1-Tetralinsulfochlorids s. den nächsten Abschnitt.

Digitized by Google

II. *1-Tetralinsulfosäure* (Formel IV).

In 3fach tubuliertem Kolben mit Rührwerk, Tropftrichter, Gasableitungsrohr und Thermometer werden 500 g Chlorsulfonsäure auf -5—10^0 abgekühlt und tropfenweise mit 132 g reinem Tetralin versetzt; alsbald beginnt lebhafte HCl-Abspaltung. Bei zu schnellem Zugeben des Tetralins oder unvollkommener Rührung und Kühlung kann Überschäumen der Masse eintreten. Nachdem nahezu die berechnete Menge HCl der Gleichung:

$$C_{10}H_{12} + Cl.SO_3H \rightarrow HCl + C_{10}H_{11}.SO_3H$$

entsprechend, abgespalten ist, wird die homogene Mischung, welche 1- und 2-Tetralinsulfochlorid, entsprechend der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}.SO_3H + ClSO_3H = C_{10}H_{11}.SO_2Cl + SO_4H_2,$$

gelöst in Schwefelsäure und überschüssiger Chlorsulfonsäure enthält, unter Turbinieren in 1 Liter Eiswasser gegossen. Die Sulfochloride scheiden sich pulverig ab, werden abgesogen und gewaschen, Ausbeute 195 g.

Trennung der Isomeren.

1. 195 g 1- und 2-Tetralinsulfochloridgemisch werden in 1 Liter heißem Wasser suspendiert und durch Einleiten von Wasserdampf hydrolysiert. Die wäßrige Lösung wird von eventuell auftretender Harzausscheidung (anscheinend Sulfone) durch Filtration oder Benzolausschüttelung befreit und zur Entfernung der entstandenen Salzsäure unter vermindertem Druck zur Trockne gedampft. Der Rückstand erstarrt krystallinisch und wird in 500 ccm siedendem Chloroform aufgelöst, beim Erkalten bleibt die 2-Tetralinsulfosäure gelöst, die 1-Tetralinsulfosäure scheidet sich als Krystallpulver aus und wird nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform (Löslichkeit 1:40) in farblosen Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser, Schmelzp. 105—110°, erhalten. Aus wenig Wasser oder Mineralsäuren krystallisiert die 1-Tetralinsulfosäure mit 2 Mol H_2O:

Digitized by Google

0,2350 g (aus CCl_3H) brauchten 10,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,3216 g („ H_2O) „ 13,0 „ $^n/_{10}$- „

Ber. für $C_{10}H_{12}SO_3 + H_2O$		Gef.
Molgew.	230	230,4

Ber. für $C_{10}H_{12}SO_3 + 2H_2O$		Gef.
Molgew.	248	247,5

Die in den Chloroform-Mutterlaugen verbleibende 2-Tetralinsulfosäure wird zweckmäßig mittelst ihres schwer löslichen Ammoniumsalzes (s. o.) gereinigt.

2. Das eingedampfte Gemisch der Sulfosäuren, rund 200 g, wird in 200 g siedendem Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 85 g Bleiacetat (Hälfte der zur Bildung des gesamten Bleisalzes nötigen Menge) in 330 ccm Wasser versetzt und nach Aufkochen filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das *Bleisalz* der 1-Tetralinsulfosäure krystallinisch ab, es wird zur weiteren Reinigung nochmals aus der 9fachen Menge Wasser umkrystallisiert: Ausbeute trocken 140 g; es bildet glänzende Blättchen mit 3 Mol Krystallwasser:

0,5070 g verloren bei 130° 0,0397 H_2O.
0,1457 g gaben 0,0639 SO_4Pb.

Ber. für $C_{20}H_{22}S_2O_6Pb.3H_2O$		Gef.
H_2O	7,91	7,83
Pb	29,96	30,03

Das *Natriumsalz* der 1-Tetralinsulfosäure krystallisiert aus der heiß gesättigten Lösung in der Kälte fast vollständig in Blättchen mit 2 Mol Krystallwasser aus.

0,4431 g verloren bei 130° 0,0590 H_2O.
0,3807 g (wasserfrei) gaben 0,1117 SO_4Na_2.

Ber. für $C_{10}H_{11}SO_3Na.2H_2O$		Gef.
H_2O	13,33	13,32

Ber. für $C_{10}H_{11}SO_3Na$		Gef.
Na	9,85	9,50

Das *Bariumsalz* der 1-Tetralinsulfosäure ist etwas leichter löslich als das der 2-Tetralinsulfosäure, das wasserfrei ist, während jenes mit 3 Mol H_2O krystallisiert:

0,3890 g gaben bei 120° 0,0340 H_2O.
0,3550 g (wasserfrei) gaben 0,1465 SO_4Ba.

Digitized by Google

Ber. für $C_{10}H_{22}S_2O_6Ba.3H_2O$		Gef.
H_2O	8,85	8,74

Ber. für $C_{10}H_{22}S_2O_6Ba$		Gef.
Ba	24,55	24,30

Das *Ammoniumsalz* der 1-Tetralinsulfosäure ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, wird aber aus gesättigter Lösung durch Ammoniumchlorid krystallinisch ausgeschieden.

Zur Gewinnung der 2-Tetralinsulfosäure aus der sauren Mutterlauge des ausgeschiedenen 1-Tetralinbleisulfonates wird von dieser zunächst die Essigsäure abdestilliert, welche zur Herstellung frischen Bleiacetates dient, dann wird mit Ammoniak neutralisiert, worauf sich beim Abkühlen das Ammoniumsalz der 2-Tetralinsulfosäure krystallinisch fast vollständig abscheidet.

3. 220 g 1- und 2-Sulfochloridgemisch werden mit 300 ccm 10prozentigem Ammoniak digeriert. Das bald entstehende Amidgemisch (190 g) wird nach Absaugen und Waschen in $^3/_4$ Liter 2n-Natronlauge gelöst, beim Erkalten scheidet sich rohes Natriumsalz des 2-Tetralinsulfamids, $C_{10}H_{11}[2]SO_2NHNa$, ab. Dieses wird durch Umkrystallisieren aus 400 ccm n-Natronlauge gereinigt. — Die alkalischen Mutterlaugen werden mit CO_2 zerlegt und das ausfallende rohe 1-Tetralinsulfamid, $C_{10}H_{11}[1]SO_2NH_2$, durch Umkrystallisieren aus 30prozentiger Essigsäure oder 96prozentigem Alkohol gereinigt.

1-Tetralinsulfosäureamid, $C_{10}H_{11}[1]SO_2NH_2$, bildet farblose Blättchen, Schmelzp. 139—140°; es wurde auch hergestellt aus reiner 1-Tetralinsulfosäure; diese gibt mit PCl_5 oder Chlorsulfonsäure reines *1-Tetralinsulfosäurechlorid*, $C_{10}H_{11}[1]SO_2Cl$, Schmelzp. 70—72° (in der Literatur ist 70,5° angegeben) und dieses mit Ammoniak das obige 1-Sulfamid, mit Anilin *1-Tetralinsulfosäureanilid*, $C_{10}H_{11}[1]SO_2.NHC_6H_5$, Schmelzp. 148—149°, nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol (in der Literatur ist 144—145° angegeben).

Digitized by Google

III. *1- und 2-Tetralylthiol* (Formel V und VI).

303 g 1- und 2-Tetralinsulfosäurechloridgemisch (noch wasserfeucht gewogen) wurden in 1 Liter Wasser suspendiert und unter Rühren allmählich mit 100 g Zinkstaub (80 prozentig) versetzt; zuweilen scheidet sich dabei tetralinsulfinsaures Zink als Krystallbrei ab. Dann fügt man unter Rühren portionenweise abwechselnd 200 g Zinkstaub und 1 Liter rauchende Salzsäure hinzu und erwärmt schließlich auf dem Wasserbade. Das entstehende Gemenge der Tetralylthiole scheidet sich als Öl auf der Chlorzinklösung ab, wird abgetrennt, getrocknet und fraktioniert: unter 15 mm Druck gehen 125 g farbloses Öl bei 134—147° über, im Kolben hinterbleibt ein Rückstand, der z. T. aus Disulfiden, $(C_{10}H_{11})_2S_2$, besteht, da er bei nochmaliger Reduktion noch Mercaptane liefert. Das Gemisch der Tetralylthiole gibt mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung die typische weiße Hg-Mercaptidfällung und wird durch Luft in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung zu krystallinischen Disulfiden oxydiert.

Tetralylthioessigsäuren: 117 g des destillierten Tetralylthiolgemisches werden in 750 ccm 2n-Natronlauge gelöst und mit 72 g Monochloressigsäure versetzt; unter Selbsterwärmung tritt Umsetzung nach der Gleichung

$$C_{10}H_{11}.SNa + ClCH_2COONa = NaCl + C_{10}H_{11}.SCH_2COONa$$

ein, die schließlich durch kurzes Erwärmen vollendet wird. Nach Erkalten fügt man zur Flüssigkeit 72 g Salmiak in konz. Lösung, worauf sich das *Ammoniumsalz der 2-Tetralylthioessigsäure*, $C_{10}H_{11}[2]S.CH_2COONH_4$, in glänzenden Krystallblättern, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen, abscheidet. Das abgesaugte, mit Salmiaklösung gewaschene Salz wird in Wasser gelöst und durch Fällen mit Salzsäure fast reine *2-Tetralylthioessigsäure*, $C_{10}H_{11}[2]SCH_2COOH$, welche nach Umkrystallisieren aus Benzol farblose Nadeln, Schmelzp. 78—80°, bildet, erhalten; Ausbeute 80 g.

0,1231 g brauchten 5,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{14}SO_2$	Gef.
Molegew.	222	223,8

Die Ortsbestimmung wurde dadurch erbracht, daß *reines 2-Tetralylthiol*, Siedep. 146—148° bei 14 mm Druck, aus reinem 2-Tetralinsulfochlorid, Schmelzp. 58° (s. o.), durch Zinkstaubreduktion hergestellt, dieses in die 2-Tetralylthioessigsäure umgewandelt und durch Mischschmelzpunkt und Ammoniumsalzlöslichkeit mit der obigen Säure identifiziert wurde.

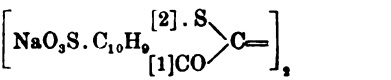
Die von dem ausgeschiedenen Ammoniumsalz der 2-Tetralylthioessigsäure filtrierte Mutterlauge liefert durch Fällen mit Salzsäure die *1-Tetralylthioessigsäure*, $C_{10}H_{11}[1]S.CH_2COOH$, als voluminösen Niederschlag, der nach Trocknen und Umkrystallisieren aus der 5—6fachen Menge Benzol farblose glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 133—135° bildet:

0,1754 g brauchten 7,88 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{12}H_{14}SO_2$	Gef.
Molgew.	222	222,6

Das Ammoniumsalz der 1-Säure ist viel leichter löslich als das der 2-Säure und wird auch durch Salmiaklösung nur in sehr hoher Konzentration und dann ölig gefällt. Die 2-Säure wird auch leichter als die 1-Säure in ein Thioindigoderivat umgewandelt:

10 g feingepulverte 2-Tetralylthioessigsäure werden schnell unter Rühren und Kühlen in 8 ccm rauchende, 30prozentige Schwefelsäure eingetragen, wobei sich die Thiosäure mit grüngelber Farbe auflöst. Die Mischung wird in die 5fache Menge Eiswasser eingetragen, die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten von etwa ungelöst gebliebener 2-Tetralylthioessigsäure abfiltriert und das blaue Filtrat mit Natronlauge neutralisiert; es scheidet sich als violettblauer flockiger Niederschlag das in Wasser schwer lösliche *Natriumsalz* der *2-Tetralthioindigodisulfosäure*,



Digitized by Google

aus. Es ist nicht festgestellt, ob die Orthocondensation in 2,1- oder in 2,3-Stellung erfolgt, oder ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren vorliegt (vgl. in späteren Abhandlungen die Bildung von 1,2- und 2,3-Tetralanthrachinon aus 2-Tetroylbenzoesäure und von Octhracenon und Octantrenon aus 2-Tetralylbuttersäure). Das Natriumsalz bildet nach Umkrystallisieren aus 30 prozentigem Alkohol sehr feine, stahlblaue Nädelchen mit kupferfarbigem Glanz:

0,2969 g gaben 0,0759 Na_2SO_4.
0,2097 g „ 0,2870 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{24}H_{18}S_4O_8Na_2$	Gef.
Na	7,58	8,27
S	21,05	19,60

Die Tetralthioindigodisulfosäure färbt Wolle in saurem Bade rotviolett, das Bad wird auch mit 7 Proz. Farbstoff schnell erschöpft und gibt dann sehr farbtiefe Nuancen. Ebenso zieht der Farbstoff aus Küpen auf Wolle: 0,5 g Farbstoff, 2 ccm 20 prozentige Natronlauge, 0,4 g Hydrosulfit 500 Wasser gaben in 2 Zügen zu je 30 Minuten bei 50°, an der Luft oxydiert, mit verdünnter Essigsäure gewaschen kräftige rotviolette Färbung. Merzerisierte Baumwolle wird aus Küpe mit klarer, aber schwächerer Farbe (Erikafarbe) angefärbt.

IV. A. *2-Tetralol* (*ar-Tetrahydro-β-naphthol*) (Formel XV).

1645 g rohes trocknes 2-tetralinsulfosaures Natrium werden bei 230° in eine Schmelze aus 3000 g Ätzkali (75 prozentig) und 500 ccm Wasser unter Rühren eingetragen, die Schmelze bei aufgelegtem Deckel unter fortgesetztem Rühren auf 280° erhitzt und daselbst $2^1/_2$ bis 3 Stunden gehalten. Die homogene graugrüne Schmelze wird auf Eisenbleche ausgegossen, zerkleinert und mit so viel Wasser verrührt, daß Tetralolkalium und der größte Teil des Kaliumsulfits ungelöst bleiben. Der Niederschlag wird abgesogen, abgepreßt und das Filtrat für neue Alkalischmelzen zubereitet. Der Preß-

Digitized by Google

kuchen wird in Wasser gelöst, filtriert und mit CO_2 gefällt. Das ausfallende rohe 2-Tetralol wird der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unter vermindertem Druck, oder nach dem Trocknen unmittelbar der Vakuumdestillation unterworfen, wobei meistens ein harziger Rückstand hinterbleibt; Ausbeute 75—80 Proz. der Theorie. Das so gewonnene 2-Tetralol ist nicht ganz rein, es enthält u. a. 1-Tetralol, da dem rohen 2-tetralinsulfosauren Salz etwas 1-Salz beigemengt ist. Zur Reinigung kann man es in die 2,3-Tetralolsulfosäure (s. w. u.) umwandeln und diese spalten, aus mäßig konz. Schwefelsäure oder am besten aus Petroläther umkrystallisieren, man erhält so farblose, wohl ausgebildete Nadeln vom Schmelzp. 61,5 bis 62,5°, Siedepunkt unter 12 mm Druck 148° (in der Literatur ist Schmelzp. 58° und Siedep. 275° unter 707 mm angegeben). Reines 2-Tetralol ist luft- und lichtbeständig; das rohe 2-Tetralol gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung, die beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht (Gehalt an 1-Tetralol), reines 2-Tetralol läßt den Äther farblos. — 1 Liter kaltes Wasser löst 1,5 g 2-Tetralol, heißes erheblich mehr. Petroläther löst bei Eiskälte nur sehr wenig 2-Tetralol, Tetrachlorkohlenstoff löst leicht, die anderen Lösungsmittel viel leichter. In 2n-Natronlauge löst sich 2-Tetralol klar, in stärkeren Laugen nur in der Wärme, und es scheidet sich 2-Tetralolnatrium ab, das gleiche gilt vom Kaliumtetralolat. Beim Erwärmen von 2-Tetralol in Türkischrotöl und einigen Tropfen verdünnter Lauge entstehen Verbindungen, die beim Verdünnen mit Wasser in jeder Konzentration klar bleiben. Solche Seifenlösungen, sowie auch wäßrige Lösungen von 2-Tetralol wurden zur Untersuchung seiner Desinfektionswirkungen benutzt:

24 stündige Bouillonkulturen von *Bact. coli* wurden mit Tetralolseifenlösungen versetzt, so daß Verdünnungen der letzteren 1:10000 bis aufsteigend zu 1:1000 erzielt wurden. In den Verdünnungen 1:10000 bis 1:5000 war noch keine deutliche Entwicklungshemmung fest-

Digitized by Google

zustellen, bei der Verdünnung 1:4000 und den höheren Konzentrationen war die Entwicklung vollkommen gehemmt. — Bei Kulturen von *Staphylococcus pyog. alb.* war beginnende Entwicklungshemmung schon bei Verdünnung 1:9000 zu verzeichnen, die sich bei steigender Konzentration schnell steigerte, bei 1:2000 war die Hemmung eine vollkommene und dauernde.

Die Entwicklungshemmung bei *Milzbrandsporen* war bei Verdünnungen von 1:4000 bis 1:3000 bereits erheblich, bei Verdünnungen von 1:2000 ab eine vollständige.[1]) Carbol- und Lysollösungen wirken gegen Milzbrandsporen baktericid in 4prozentigen Lösungen erst nach 5 Stunden, gleich starke 2-Tetralollösungen schon nach 2 Minuten.

2-Tetralolmethyläther, $C_{10}H_{11}[2]OCH_3$: 29,6 g 2-Tetralol wurden in 144 ccm 2n-Natronlauge gelöst, unter Rühren mit 25,2 g Dimethylsulfat versetzt, der Methyläther sammelt sich als angenehm riechendes Öl auf der alkalischen Salzlösung an, wird abgehoben, getrocknet und fraktioniert, Siedepunkt unter 11 mm Druck bei 129—131°. Tropfen des Öles schweben in destilliertem Wasser, das spez. Gew. bei 18° ist also 1. Ausbeute 27 g. Auch beim Behandeln mit Chlormethyl im Autoklaven oder beim Durchleiten von Brommethyl[2]) durch die alkalischen Lösungen des 2-Tetralols entsteht der gleiche Äther, der besonders in alkoholischer Verdünnung ein starker Riechstoff ist.

2-Tetralolacetat, $C_{10}H_{11}[2]OCOCH_3$, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure aus 2-Tetralol unter Selbsterwärmung gewonnen; es bildet ein ziemlich viscoses Öl, Siedep. 158° bei 14 mm Druck. — *2-Tetralolbenzoat*, $C_{10}H_{11}[2]O.COC_6H_5$:

[1]) Nach Versuchen von Dr. med. vet. Dietrich am hygienischen Institut der Tierärztl. Hochschule, Inauguraldissertation, Berlin 1921.

[2]) Darstellung von Brommethyl aus Methan s. G. Schroeter, D.R.P. 330642.

Digitized by Google

7,4 g 2-Tetralol wurden in 12 ccm Pyridin gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 7 g Benzoylchlorid versetzt. Nach einstündigem Stehen wird die Mischung in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Krystalle werden nach Absaugen und Waschen aus Alkohol umkrystallisiert; farblose, wohl ausgebildete Prismen, Schmelzp. 96° Siedep. 220—222° unter 10 mm Druck.

Kernsubstitutionsprodukte des 2-Tetralols.

B. *2-Tetralol-3-sulfosäure* (Formel XXI).

100 g 2-Tetralol werden in 100 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr zeigt. Zur Abscheidung der freien Sulfosäure wird die Mischung mit wenig Eis und konz. Salzsäure versetzt und der abgeschiedene Krystallbrei abgesogen, mit kalter konz. Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen über Ätzkali schmilzt die Säure, welche farblose Nadeln bildet, bei 92°; sie enthält 2 Mol Krystallwasser:

0,6070 g brauchten 23,0 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{12}SO_4.2H_2O$	Gef.
Molgew.	264	263,9

In Wasser ist die Säure leicht löslich, aus konz. Salzsäure ist sie bequem umzukrystallisieren. Die Säure kann auch zur Trennung von Gemischen von 1- und 2-Tetralol dienen, da die 1-Tetralol-4-sulfosäure (s. w. u.), sowie auch deren Na-Salz in Säuren viel leichter löslich sind. Wird das Sulfurierungsgemisch des 2-Tetralols in Kochsalzlösung eingetragen, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute das schwer lösliche *Natriumsalz* der 2-Tetralol-3-sulfosäure aus, ebenso schwer löslich ist das *Bariumsalz*:

0,8287 g gaben 0,3199 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{20}H_{22}S_2O_8Ba$	Gef.
Ba	23,20	22,72

Digitized by Google

Eine isomere Tetralolsulfosäure befindet sich in den Mutterlaugen der Krystallisationen der Säure oder ihrer Salze *nicht*; auch scheint mit überschüssiger oder rauchender Schwefelsäure *Di*sulfurierung kaum oder nur langsam einzutreten. Durch Kochen mit Salzsäure erhält man aus der 2-Tetralolsulfosäure wieder 2-Tetralol in reinstem Zustande, Schmelzp. 61°.

Mit Diazolösungen kuppelt die 2-Tetralol-3-sulfosäure leicht zu z. T. sehr stark färbenden Azofarbstoffen, von denen einige hier angeführt werden: 3,5 g p-Nitroanilin in 30 ccm Wasser + 5,5 ccm rauchender Salzsäure wurden diazotiert, mit Natriumacetat übersättigt und mit 7 g 2-tetralol-3-sulfosaurem Natrium in 200 ccm Wasser versetzt. Zunächst scheiden sich goldgelbe Krystallblättchen ab, die sich in eine rote Gallerte und weiterhin in dunkelrote Krystalle verwandeln; Ausbeute an *p-Nitrobenzol-azo-[1]-tetralol-2-sulfosäure-3* $NO_2C_6H_4N = N[1]C_{10}H_9[2]OH[3]SO_3H$, quantitativ, sehr schwer löslich in Wasser. — 4,3 g Sulfanilsäure, in üblicher Weise diazotiert mit 7 g 2-tetralol-3-sulfosaurem Natrium versetzt, gaben nach Aussalzen mit Soda und Kochsalz 8,7 g Farbstoff, der Wolle aus saurem Bade orangebraun färbt, — In analoger Weise aus Naphthionsäurediazid gewonnener Farbstoff färbt Wolle rotbraun.

2-Tetralolmethyläthersulfosäure, $CH_3O[2]C_{10}H_{10}[3]SO_3H$: 8,1 g Tetralolmethyläther wurden mit 4 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der beim Erkalten entstehende Krystallbrei wird scharf abgepreßt, mit Äther gewaschen, Ausbeute 11,5 g; nach Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Säure bei 107°:

0,4552 g verloren in der Trockenente 0,0572 H_2O.
0,3980 g (wasserfrei) brauchten 16,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{14}SO_4.2H_2O$	Gef.
H_2O	12,95	12,57

	Ber. für $C_{11}H_{14}SO_4$	Gef.
Molgew.	242	244

Digitized by Google

C. *1-Brom-2-tetralol* (Formel XIX).

1) 148 g 2-Tetralol, in 270 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden mit 160 g Brom, in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, unter Rühren und gutem Kühlen tropfenweise versetzt; der entweichende Bromwasserstoff wird absorbiert und gewogen, die CCl_4-Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet, fraktioniert. Das 1-Brom-2-tetralol siedet unter 13 mm Druck bei 160°, erstarrt krystallinisch und läßt sich aus Tetrachlorkohlenstoff oder besser aus Petroläther umkrystallisieren und schmilzt rein bei 74°.

2) 7,5 g 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosaures Natrium, durch Bromieren von Tetralolsulfosäure erhalten (s. weiter unten), wurden mit 50 g konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach mehrstündigem Kochen wurde die Menge der abgespaltenen Schwefelsäure bestimmt und zu 82 Proz. (= 3,846 SO_4Ba) der Theorie gefunden. Ein Teil des Bromtetralols, welches nach der Gleichung

$$SO_3H[3]C_{10}H_9[1]Br[2]OH + H_2O = SO_4H_2 + C_{10}H_{10}[1]Br[2]OH$$

gebildet worden war, sublimierte in den Kühler. Die Gesamtmenge des entstandenen Phenols wurde in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei es sofort den konstanten Schmelzpunkt 74° ergab, also sich als sehr rein erwies. Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

0,2028 g gaben 0,1677 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{11}OBr$	Gef.
Br	35,21	35,00

Das 1-Brom-2-tetralol ist in Wasser sehr wenig löslich, in Natronlauge löst es sich leicht, Brom wird auch bei längerem Erhitzen der alkalischen Lösungen im Druckrohr nicht abgespalten, ebensowenig beim Kochen mit Silbernitrat in alkoholischen Lösungen, wodurch die aromatische Bindung des Broms erwiesen ist. Mit Türkischrotöl gibt es ähnlich dem 2-Tetralol in Wasser lösliche Verbindungen. Außer in Petroläther oder Ligroin ist

Digitized by Google

das Bromtetralol in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Mit Diazoniumlösungen kuppelt es leicht zu Farbstoffen.

Die entwicklungshemmende und baktericide Wirkung von Bromtetralol-Türkischrotöllösungen wurde in analoger Weise wie bei 2-Tetralol selber untersucht: 1 g Bromtetralol wurde mit 1,8 ccm Türkischrotöl, welches mit 2 ccm norm.-Natronlauge neutralisiert bzw. schwach alkalisiert war, auf 50—60° erwärmt, und diese Lösung auf die gewünschten Verdünnungen gebracht. Gegenüber *Bakt. coli*-Kulturen wurde bei Verdünnungen 1:5000 vollständige Entwicklungshemmung festgestellt, gegen *Staphylococcus pyog.* schon bei Verdünnungen 1:18000. Gegenüber *Milzbrandsporen* lag die Grenze der völligen Entwicklungshemmung bei Verdünnungen 1:4000, jedoch war schon bei 1:10000 starke Beeinflussung der Sporen bemerkbar.

Vergleichsweise zeigten 3 prozentige Lysol- und Carbollösungen noch nach 5 Stunden Einwirkung bei Überimpfung einer Normalöse auf frische Bouillon Entwicklung der Sporen, während gleichstarke Bromtetralollösungen schon nach 2 Minuten Einwirkung völlige Abtötung der Sporen aufwiesen.

D. *1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure* (Formel XXIII).

1) 5,5 g 1-Brom-2-tetralol wurden mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Verdünnen keine Trübung mehr gab. Beim Erkalten erstarrt die Mischung durch Reiben krystallinisch besonders bei Zusatz von etwas Eis, und die freie Säure läßt sich aus Salzsäure umkrystallisieren, zerfließt aber beim Trocknen im Exsiccator. Beim Eintragen des Sulfierungsgemisches in Kochsalzlösung fällt das wohlkrystallisierende, ziemlich schwer lösliche *Na-Salz* der Säure aus.

2) 30 g Tetralol wurden mit 30 g Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise sulfuriert und die Flüssig-

Digitized by Google

keit ohne Isolierung der entstandenen 2-Tetralol-3-sulfosäure mit 600 g Eis verdünnnt und vorsichtig mit 34 g Brom versetzt. Die Entfärbung des Brom erfolgt sofort. Durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit, welche der Gleichung:

$$SO_3H[3]C_{10}H_{10}[2]OH + Br_2 = HBr + SO_3H[3]C_{10}H_9[1]Br[2]OH$$

entsprechend nunmehr 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure enthielt, mit Natriumcarbonat wurde das *Natriumsalz* letzterer Säure wohlkrystallisiert ausgefällt, abgesogen und getrocknet, Ausbeute 41 g. Durch Einengen der Mutterlauge und Zusatz von Kochsalzlösung wurde noch eine zweite Krystallisation von 21 g erhalten, die mit anorganischen Salzen verunreinigt war, jedoch bei der hydrolytischen Spaltung, wie das reine Salz, reines 1-Bromtetralol, Schmelzp. 74°, lieferte.

Die auf beiden Wegen gewonnenen Natriumsalze der Bromtetrolsulfosäure, welche sich aus Wasser umkrystallisieren lassen, jedoch erheblich leichter löslich sind als das Salz der 2-Tetralol-3-sulfosäure, wurden analysiert und identisch gefunden:

1. 0,1510 g gaben 0,0278 SO_4Na_2.
2. 0,2612 g „ 0,0484 SO_4Na_2.
3. 0,3517 g „ bei 170° 0,050 H_2O.
4. 0,3000 g (wasserfrei) gaben 0,0650 SO_4Na_2.

Ber. für $C_{10}H_{10}BrSO_4Na.3H_2O$		Gef.	
Na	6,00	5,96	6,00
H_2O	14,10	14,21	—

Ber. für $C_{10}H_{10}BrSO_4Na$		Gef.
Na	6,99	7,01

Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Präparate wird auch dadurch erwiesen, daß beide mit Salpetersäure das gleiche 1-Brom-3-nitro-2-tetralol liefern (s. weiter unten).

E. *1,3-Dibrom-2-tetralol* (Formel XX).

100 g 2-Tetralol in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rühren und Kühlen mit 210 g Brom, mit 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, tropfenweise

Digitized by Google

versetzt. Die abgespaltene Bromwasserstoffsäure bleibt teilweise gelöst. Die Lösung wird daher mit Wasser und verdünnter Sodalösung gründlich gewaschen, getrocknet und fraktioniert, unter 12 mm ging der größte Teil des Bromierungsproduktes bei 185—196° über, im Kolben hinterblieb ein geringer Rückstand. Das Destillat erstarrt bei längerem Stehen, vollständig erst in der Kältemischung. Der bei gewöhnlicher Temperatur feste Teil wird abgenutscht, aus Petroläther umkrystallisiert und bildet dann farblose Krystalle, Schmelzp. 37°.

0,1893 g gaben 0,2480 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{10}OBr_2$	Gef.
Br	52,30	52,50

Den gleichen Bromgehalt ergab auch eine Probe des destillierten Rohproduktes, so daß dieses vermutlich eine geringe Beimengung Isomerer enthielt.

Zur Darstellung des Dibromtetralols kann man auch die wäßrige Lösung der 2-Tetralol-3-sulfosäure oder 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure mit 2 bzw. 1 Mol Brom versetzen, die Sulfogruppe wird dann durch Brom substituiert, das Dibromtetralol fällt aus der wäßrigen Lösung aus und wird gereinigt wie oben. Durch die letzteren Bildungsweisen ist die Stellung der Bromatome zur OH-Gruppe bewiesen.

Zur Reindarstellung eignet sich besonders das wohlkrystallisierende *1,3-Dibrom-2-tetralolacetat* $C_{10}H_9[1,3]Br_2[2]OCOCH_3$, welches aus dem Rohprodukt mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure beim Erwärmen erhalten, aus Alkohol bequem umkrystallisiert werden kann und dann scharf bei 87° schmilzt. 25 g dieses Acetats wurden mit 25 ccm 50prozentiger Kalilauge und 35 ccm Alkohol auf dem Wasserbade verseift, der Alkohol abdestilliert, die alkalische Lösung gefällt, das Öl mit Äther gesammelt, getrocknet, fraktioniert; bei 15 mm ging das Dibromtetralol nunmehr bei 198—201° über und schmolz scharf bei 37°.

Digitized by Google

In Natronlauge löst sich das Dibromtetralol leicht auf, durch Erhitzen mit Lauge oder Silbernitrat wird Brom nicht abgespalten. Mit Türkischrotöl verbindet es sich wie 2-Tetralol und 1-Brom-2-tetralol zu löslichen Doppelverbindungen, welche wiederum zur Ermittelung der Desinfektionswirkung benutzt wurden: 1 g Dibromtetralol wurde mit 1,5 ccm Türkischrotöl, welches mit 2,5 ccm norm.-Natronlauge schwach alkalisch gemacht war, auf 50—60° erwärmt und diese Lösung verdünnt. Gegenüber *Bakt. coli* zeigte sich Dibromtetralol erst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen entwicklungshemmend oder keimtötend, gegen *Staphylococcus pyog.* dagegen wirkten die Lösungen noch in Verdünnungen 1:84000 völlig entwicklungshemmend. *Milzbrandsporen* wurden durch Lösungen 1:5000 völlig in der Entwicklung gehemmt, bei Verdünnung 1:10000 war die Wirkung keine vollständige mehr.

F. *1-Brom-3-nitro-2-tetralol* (Formel XXVI).

1) 5,5 g 1-Brom-2-tetralol wurden sulfuriert (s. o.), das Sulfierungsgemisch mit 30 ccm Wasser in Lösung gebracht und unter Schütteln tropfenweise mit 2,2 ccm Salpetersäure (D. = 1,4) versetzt. Unter Selbsterwärmung, die erst durch Kühlen gemindert, dann durch Erwärmen befördert wird, scheidet sich das Bromnitrotetralol annähernd quantitativ als gelbes Pulver aus:

$$Br[1]C_{10}H_9[2]OH[3]SO_3H + NO_3H = Br[1]C_{10}H_9[2]OH[3]NO_2 + SO_4H_2.$$

2) 7,5 g rohes aus Tetralolsulfosäure durch Bromieren usw. gewonnenes bromtetralolsulfosaures Natrium wurden in 35 ccm 10prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit 3 ccm Salpetersäure (D. = 1,4) in gleicher Weise wie oben behandelt. Ausbeute an Bromnitrotetralol 5,5 g, der Theorie entsprechend.

Die auf beiden Wegen gewonnenen Präparate sind identisch, bilden nach Umkrystallisieren aus Alkohol

Digitized by Google

lange, gelbe Nadeln, Schmelzp. 129° und gleichen Mischschmelzpunkt.

0,0753 g brauchen bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,094 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}NO_3Br$	Gef.
Molgew.	272,0	269,2

Die Ortsbestimmung der Nitrogruppe beruht auf der weiter unten beschriebenen Umwandlung dieses Bromnitrotetralols in 2,3-Aminotetralol, wodurch auch die 3-Stellung der Sulfogruppe sowohl in der 2-Tetralol-3-sulfosäure, als auch in der 1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure bewiesen ist.

Bromnitrotetralol löst sich in 2 n-Natronlauge mit roter Farbe auf, nach wenigen Sekunden krystallisiert dann ein *Natrium*salz in glänzenden roten Blättern aus. Die Lösung des Salzes färbt Wolle mit leuchtend orangerotem Ton, der aber beim Behandeln mit Mineralsäuren in Gelb umschlägt.

1-Brom-3-nitro-2-tetralolmethyläther $CH_3O[2]C_{10}H_9[3]NO_2[1]Br$: 29,4 g trockenes Bromnitrotetralolnatrium in 200 ccm Toluol und 13,8 g Dimethylsulfat (Überschuß) wurden einige Stunden verkocht. Nach Absaugen des nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9[3]NO_2[1]Br[2]ONa + (CH_3)_2SO_4 = C_{10}H_9[3]NO_2[1]Br[2]OCH_3 + NaSO_4CH_3$$

gebildeten methylschwefelsauren Natriums wurde das Toluol abdestilliert und der Rückstand nach Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge aus Methylalkohol umkrystallisiert und so 20 g des Äthers in Form gelber Nädelchen vom Schmelzpunkt 64° erhalten:

0,0765 g brauchten bei Titration mit $FeCl_3$—$TiCl_3$ eine 0,090 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3Br$	Gef.
Molgew.	286,0	285,6

G. *1-Chlor-3-nitro-2-tetralol* (Formel XXV).

Diese Substanz wurde ähnlich dem Bromnitrotetralol erhalten: durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Tetralol-3-sulfosäure wird ein Atom Chlor eingeführt.

Digitized by Google

jedoch ist es schwierig aus der Lösung die jedenfalls gebildete Chlortetralolsulfosäure oder deren Salze rein zu erhalten, indessen entsteht, wenngleich in nicht befriedigender Ausbeute, beim Versetzen der Lösung mit Salpetersäure unter Abspaltung der Sulfogruppe das Chlornitrotetralol in gelben Nadeln, Schmelzp. 96°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol:

0,223 g brauchten bei der Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,335 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}NO_3Cl$	Gef.
Molgew.	227,5	224,0

H. *1-Brom-3-amino-2-tetralol* (Formel XXVIII).

27 g 1-Brom-3-nitro-2-tetralol (100 Millimol) wurden in 200 ccm Äther suspendiert und mit einer Lösung von 86 g Zinnchlorür (300 Millimol + Überschuß) in 300 ccm mit HCl-Gas gesättigtem Äther versetzt, wegen Selbsterwärmung wurde in Eis gekühlt. Nach mehrstündigem Stehen der Lösung wurde der Äther abdestilliert, Rückstand in Wasser gelöst, mit H_2S entzinnt, der Zinnsulfidschlamm nach dem Absaugen wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und mit Natriumacetat das Aminophenolgemisch ausgefällt, Ausbeute 15 g, wenn der Zinnschlamm genügend ausgekocht wurde; zur Trennung des Bromaminotetralols vom gleichzeitig entstandenen 3-Amino-2-tetralol dient Alkohol: aus heiß gesättigter Lösung krystallisiert das Aminotetralol fast vollständig aus, während das Bromaminotetralol gelöst bleibt und durch Wasserzusatz zur Mutterlauge in feinen Nädelchen gefällt wird, Ausbeute 9 g. Nach Umkrystallisieren aus 70 prozentigem Alkohol oder aus Toluol, Schmelzp. 127°. Das Sulfat, Nitrat und Chlorhydrat dieses Bromaminotetralols sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Natronlauge löst es sich leicht:

0,2252 g gaben 0,1738 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{12}NOBr$	Gef.
Br	33,04	32,84

Digitized by Google

1-Brom-3-amino-2-tetralolmethyläther $CH_3O[2]C_{10}H_9[1]Br[3]NH_2$: 20 g Bromnitrotetralolmethyläther wurden in 75 ccm Alkohol gelöst und in der Wärme mit einer Lösung von 58 g Zinnchlorür (Überschuß über 3 Mol) in 150 ccm konz. Salzsäure versetzt; beim Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz in feinen weißen Nadeln ab, es wird abgesaugt, in Wasser gelöst und das Amin mit überschüssiger Natronlauge ausgefällt und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt ein gelbes Öl (Ausbeute 9 g), das langsam erstarrt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Es ist nicht löslich in Lauge, bromhaltig, das Sulfat des so erhaltenen Bromaminotetrololäthers krystallisiert aus heißem Wasser in langen Nadeln mit 4 Mol Krystallwasser.

0,1812 g gaben 0,0208 H_2O.
0,1562 g (wasserfrei) gaben 0,0592 SO_4Ba.

Ber. für $C_{22}H_{28}O_2N_2Br_2.SO_4H_2.4H_2O$		Gef.
H_2O	10,56	11,48
Ber. für $C_{22}H_{28}O_2N_2Br_2.SO_4H_2$		Gef.
SO_4H_2	16,06	15,94

I. *3-Amino-2-tetralol* (Formel XLVI).

1) Dieses Aminotetralol entsteht, wie oben dargetan, bei der Reduktion des 1-Brom-3-nitro-2-tetralols mit Zinnchlorür neben 1-Brom-3-amino-2-tetralol und wird von letzterem durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol abgetrennt; seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$HO[2]C_{10}H_9[3]NH_2[1]Br + 4SnCl_2 + 8HCl = HO[2]C_{10}H_{10}[3]NH_2 + HBr + 4SnCl_4 + 2H_2O.$$

Aus absolutem Alkohol krystallisiert das 2,3-Aminotetralol in Blättern, Schmelzp. 202°. *Chlorhydrat* und *Nitrat* sind im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen des Bromaminotetralols in Wasser leicht löslich, jedoch krystallisiert das Chlorhydrat aus starker Salzsäure aus. Das Sulfat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die qualitative Prüfung ergab Abwesenheit von Brom. In Natronlauge ist das Aminotetralol leicht löslich.

Digitized by Google

0,2128 g Sulfat gaben 0,1200 SO_4Ba.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_2O_2 . SO_4H_2$		Gef.
SO_4H_2	23,12	23,70

2) 9 g Carbonyl-3,2-aminotetralol (s. unten) wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 170° erhitzt. Das Chlorhydrat des 2,3-Aminotetralols scheidet sich krystallinisch aus, wird in Wasser gelöst, filtriert und mit Natriumacetat gefällt. Nach Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man 5—6 g des freien Aminotetralols vom Schmelzp. 202° in wohlausgebildeten Blättchen.

Carbonyl-3,2-aminotetralol $C_{10}H_{10}\begin{cases}[3]NH\\[2]O\end{cases}>CO$. 4,75 g 2-Tetralol-3-carbonsäureazid $HO[2]C_{10}H_{10}[3]CO.N_3$ (siehe weiter unten) wurden in 10 ccm Toluol am Rückflußkühler unter Vorlegung einer Schwefelsäurewaschflasche und eines Gasauffanggefäßes zum Kochen erhitzt. Der sich lebhaft, aber regelmäßig entwickelnde Stickstoff verdrängt die Luft in die Vorlage, welche ein Maß für den abgespaltenen Stickstoff ergibt nach Abzug der durch einen blinden Versuch im gleichen Apparat festgestellten Luftverdrängung durch den bis in den Kühler gelangenden Toluoldampf. Es ergaben sich so 470 ccm Stickstoff auf 760 mm und 0° reduziert, berechnet 481 ccm Stickstoff. Aus der Toluollösung krystallisierte beim Erkalten das Carbonyl-3,2-aminotetralol in farblosen Krystallen und eine Ausbeute von 4 g, berechnet 4,1 g. Die Umsetzung verläuft also quantitativ. Dieser cyclische Harnstoff schmilzt bei 196° und ist in der Kälte schwer löslich in Toluol, Alkohol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

0,2550 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 24° u. 760,6 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_2N$		Gef.
N	7,41	7,53

Piperonyliden-3,2-aminotetralol

$$C_{10}H_{10}\begin{cases}[3]NH\\[2]O\end{cases}>CHC_6H_3O_2CH_2 .$$

Digitized by Google

3 g 3,2-Aminotetralol wurden in 10 ccm Alkohol heiß gelöst und mit einer heißen konzentrierten Lösung von 3 g Piperonal versetzt; sofort scheidet sich die Piperonylidenverbindung als gelbes Krystallmehl in nahezu quantitativer Ausbeute ab, Schmelzp. 160°.

0,6089 g gaben 26,1 ccm Stickgas bei 28° u. 766,8 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_3$	Gef.
N	4,75	4,74

In Natronlauge ist die neue Verbindung unlöslich, enthält also keine freie Phenolgruppe, beim Übergießen mit Salzsäure bildet sich eine rote HCl-Verbindung. In alkoholischer Kalilösung löst sich die Piperonylidenverbindung leicht mit orangeroter Farbe auf, welche offenbar das Kaliumsalz $CH_2O_2C_6H_3CH{:}NC_{10}H_{10}OK$ enthält, denn beim Versetzen mit Dimethylsulfat scheidet sich nach wenigen Sekunden der

Piperonyliden-3,2-aminotetralolmethyläther $CH_2O_2C_6H_3CH{=}N[3]C_{10}H_{10}[2]OCH_3$ in farblosen Krystallen ab, welche nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° schmelzen; unlöslich in Alkalien.

3,2-Aminotetralolmethyläther $CH_3O[2]C_{10}H_{10}[3]NH_2$. Erwärmt man den Piperonyliden-3,2-aminotetralolmethyläther mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich unter Zwischenbildung eines roten HCl-Additionsproduktes alsbald Piperonal ab und Aminotetralolmethyläther geht in die Lösung, aus der er durch Alkalien ausgefällt wird. Aus Alkohol krystallisiert der Äther in großen Blättern, welche bei 86° schmelzen:

0,2986 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 21° u. 760,1 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$	Gef.
N	7,91	7,83

Da dieser Äther, welcher seiner Entstehung nach die Substituenten in Orthostellung enthalten muß, isomer mit dem unten beschriebenen, aus α-Nitro-β-naphtholmethyläther erhaltenen 1-Amino-2-tetralolmethyläther, Schmelzp. 64°, ist, liegt auch hierin ein Beweis für

Digitized by Google

3,2-Stellung der Substituenten in diesem Äther, sowie in dem 3,2-Aminotetralol selber.

K. *1-Amino-2-tetralol* (Formel XXXIX).

1. Durch Reduktion von 2-Tetralol-1-azobenzol-4'-sulfosäure erhalten: 17 g 2-Tetralol wurden in 135 ccm 6,4 prozentiger Natronlauge gelöst und mit der äquivalenten Menge Sulfanilsäurediazid versetzt. Der Azofarbstoff fällt als rotbraunes Pulver aus, geht aber beim Erwärmen der Mischung wieder in Lösung. Die Lösung wird nun heiß in eine Auflösung von 60 g Zinnchlorür in 150 g roher Salzsäure eingetragen, die Reaktionsflüssigkeit aufgekocht, von einer geringen Menge Niederschlag abfiltriert, nochmals mit 300 ccm roher Salzsäure versetzt und zum Krystallisieren gestellt, das 1-Amino-2-tetralolchlorhydrat scheidet sich aus, während die gleichzeitig entstandene Sulfanilsäure in Lösung bleibt. Das Chlorhydrat wird in Wasser gelöst und mit Natriumacetat das 1,2-Aminotetralol ausgefällt. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet es farblose Blättchen, Schmelzp. 148°. Aus der ätherischen Lösung des 1,2-Aminotetralols wird dessen *Chlorhydrat* durch HCl-Gas völlig ausgefällt, während das isomere 3,2-Aminotetralol nicht oder nur unvollständig aus Ätherlösung mit HCl gefällt wird. Das *Sulfat* des 1,2-Aminotetralols scheidet sich aus Lösung in 2 n-Schwefelsäure beim Erkalten krystallinisch aus. Analysiert wurde das Chlorhydrat:

0,2112 g gaben 0,1522 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON.HCl$	Gef.
Cl	17,75	17,80

2. Aus *1-Benzolazo-2-tetralol* $C_6H_5N_2[1]C_{10}H_{10}[2]OH$ oder $C_6H_5NHN{=}[1]C_{10}H_{10}[2]{=}O$: 46 g reines Anilin wurden in 110 ccm rauchender Salzsäure und 200 g Eis mit 40 g Natriumnitrit in 200 g Wasser bei $-5°$ bis zum Eintritt der Jodkaliumstärkereaktion diazotiert und in eine Lösung von 75 g reinem 2-Tetralol (Schmelzp. 61°) in 600 ccm 2 n-Natrolauge unter Rühren eingetropft. Der

Digitized by Google

ausfallende rote Farbstoff wird abgesaugt, gründlich gewaschen, getrocknet: Ausbeute 110 g (Theorie 125 g). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (60 g auf 500 ccm) wurden aus diesem Rohfarbstoff 81 g vom Schmelzp. 79°, der nach nochmaligem Umkrystallisieren auf 84° stieg und sich auch nach Umkrystallisieren aus Eisessig nicht mehr änderte, erhalten. Aus den Mutterlagen wurden niedriger schmelzende Produkte erhalten, deren Schmelzpunkt sich nicht durch Umkrystallisieren auf 84° heraufbringen ließ, die jedoch der Spaltung zufolge auch im wesentlichen aus 1-Benzolazo-2-tetralol zu bestehen scheinen. Analyse des reinen Farbstoffs:

0,1260 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.
0,2610 g brauchten bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,2280 Fe entsprechende Menge $TiCl_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$	Gef.
N	11,11	11,26
Molgew.	252,0	256,0

Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser und wäßrigen Alkalien, löslich in heißer, starker Salzsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Natriumalkoholatlösung und in Eisessig. Ergibt bei Reduktion mit Zinnchlorür oder Hydrosulfit 1-Amino-2-tetralol (s. unten), mit Brom ein Monobromprodukt: 1 g Farbstoff wurde in 20 ccm Eisessig unter Kühlung mit 2,6 ccm 5 prozentiger Brom–Eisessiglösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten 0,8 g 1-Benzolazo-3-brom-2-tetralol $C_6H_5N_2[1]C_{10}H_9[3]Br[2]OH$ (Stellung des Bromatoms wahrscheinlich in 3), Schmelzp. 204° nach Umkrystallisieren aus Eisessig, aus:

0,2361 g brauchten 7,7 $^n/_{10}$-Silbernitrat.[1])

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_2OBr$	Gef.
Molgew.	331,0	333,0

4 g 1-Benzolazo-2-tetralol, in 50 ccm Alkohol heiß gelöst, wurden mit etwa 7 g Hydrosulfit (B. A. S. F.), in

[1]) Halogenbestimmung nach Vorländer, Ber. d. d chem. Ges. 52, 308 (1919).

Digitized by Google

2 n-Natronlauge gelöst, bis zur Entfärbung behandelt, auf die Hälfte des Volums eingedampft, wiederum mit Alkohol und Eisessig versetzt, von etwas anorganischem Niederschlag abfiltriert und nochmals im Vakuum bis zur Krystallisation eingedampft. Die farblosen Krystallblättchen wurden nach Absaugen aus Benzol umkrystallisiert, Schmelzp. 148°, durch Mischschmelzpunkt mit dem nach 1. gewonnenen Produkt identifiziert; Ausbeute an 1-Amino-2-tetralol 2 g.

Bei anderen Bereitungen des Benzolazo-2-tetralols wurden aus 37 g 2-Tetralol 60 g roher Farbstoff gewonnen, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol zur Hälfte zinnoberrote, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 110° gab, während aus den Mutterlaugen der obige Farbstoff, welcher durch Azospaltung mit Zinnchlorür wieder das 1-Amino-2-tetralol, Schmelzp. 148°, lieferte, gewonnen wurde.

Der Farbstoff, Schmelzp. 110°, erwies sich nach der Titration gleichfalls als ein 2-Tetralolazobenzol:

0,0212 g brauchten bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,019 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$	Gef.
Molgew.	252,0	250,0

Durch Azospaltung mit Zinnchlorür wurde aus diesem Farbstoff ein Amino-2-tetralol, Schmelzp. 173° nach Umkrystallisieren aus Benzol (Ausbeute 5 g aus 10 g Azokörper) erhalten, dessen aus 2 n-Schwefelsäure krystallisierendes Sulfat analysiert wurde:

0,2474 g gaben 0,1368 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{20}H_{28}N_2O_2 . SO_4H_2$	Gef.
SO_4H_2	23,11	23,26

Mit dem 1,2- und 2,3-Aminotetralol gemischt, gab dieses Aminotetralol starke Schmelzpunktdepressionen. Andererseits lieferte es beim Erhitzen seines Chlorhydrates mit Harnstoff ein Oxazolon: 0,8 g Chlorhydrat des bei 173° schmelzenden Aminotetralols wurden mit 0,4 g Harnstoff im Ölbad bei 200° verschmolzen bis zum

Digitized by Google

Aufhören der Ammoniakentwicklung; die gepulverte Schmelze wird aus 2 prozentiger Salzsäure umkrystallisiert und liefert das *Carbonylaminotetralol* in rötlichen Nädelchen, Schmelzp. 188°:

0,2072 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gef.
N	7,41	7,40

Da wir den schönen Azofarbstoff, Schmelzp. 110°, später nicht wieder erhalten haben, können diese Daten einstweilen nur ohne weiteren Kommentar gegeben werden.

Carbonyl-1-amino-2-tetralol $C_{10}H_{10}\begin{cases}[2]O-- \\ [1]NH\end{cases}\!\!>CO$: 1,6 g Chlorhydrat des 1-Amino-2-tetralols, Schmelzp. 148°, mit 0,5 g Harnstoff wurden auf 200° erhitzt und die Schmelze bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung fortgesetzt, nach dem Erkalten gepulvert, zunächst aus 2 prozentiger Salzsäure und dann aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 189—190°, Ausbeute 1,2 g. Im Gemisch mit den beiden anderen oben beschriebenen Carbonylaminotetralolen gibt dieses Carbonyl-1,2-aminotetralol starke Schmelzpunktdepressionen:

0,2264 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 16,5° u. 774,5 mm Druck

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gef.
N	7,41	7,40

1-Amino-2-tetralolmethyläther $NH_2[1]C_{10}H_{10}[2]OCH_3$: *α*-Nitro-*β*-naphtholmethyläther, das Hauptprodukt der Nitrierung von *β*-Naphtholmethyläther, wurde mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu dem Zinndoppelsalz des gleichfalls schon bekannten *α*-Amino-*β*-naphtholmethyläthers $NH_2[1]C_{10}H_6[2]OCH_3$ reduziert, welcher aus der entzinnten Lösung als Chlorhydrat auskrystallisiert. Das freie Amin bildet nach Umkrystallisieren aus Benzin breite Nadeln vom konstanten Schmelzp. 54°.[1])

[1]) Während in der Literatur 84° angegeben ist; vgl. Richter, Lexikon d. Kohlenstoffverbindungen, Bd. II, 1920.

Digitized by Google

14 g α-Amino-β-naphtholmethyläther, in 200 ccm siedendem Amylalkohol gelöst, wurden allmählich mit 40 g Natrium versetzt; der nicht absorbierte Wasserstoff wurde in einem an den Rückflußkühler angeschlossenen Gefäß aufgefangen und durch Differenzrechnung festgestellt, daß etwa 3,8 Liter, gleich rund 10 Proz. des aus dem Natrium theoretisch zu entwickelnden Wasserstoffs, absorbiert waren, Theorie für 2 Mol H_2: 3,6 Liter. Die Natriumamylatlösung wurde mit wäßriger Salzsäure neutralisiert, die abgehobene amylalkoholische Aminlösung fraktioniert: unter 20 mm Druck gingen bei 195—200° 6 g erstarrendes Öl über, welches nach Umkrystallisieren aus Benzin bei 64° schmelzende Krystalle liefert. Vom Ausgangsmaterial, dem α-Amino-β-naphtholäther, unterscheidet sich dieser neue 1-Amino-2-tetralolmethyläther 1) durch den Schmelzpunkt, der Mischschmelzpunkt beider Präparate liegt bei 40°; 2) das Nitrat des Aminonaphtholäthers ist in Wasser 1:2, das des Aminotetraloläthers 1:9 löslich. — Da das hydrierte Amin aus seinen mineralsauren Lösungen schon durch Natriumacetat ausgeschieden wird, diazotierbar ist und mit Phenolen Azofarbstoffe bildet, so kann es kein alicyclisches, sondern muß ein aromatisches Amin sein, es ist also der *nicht substituierte* Naphthalinkern der Hydrierung anheimgefallen. Die Hydrierung selbst wurde schließlich noch durch Elementaranalyse nachgewiesen:

0,2316 g gaben 0,6912 CO_2 und 0,1800 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{15}ON$	Gef.
C	74,50	74,30
H	8,47	8,63

Damit ist bewiesen, daß der auf diesem Wege gewonnene Körper 1-Amino-2-tetralolmethyläther ist.

1 g des Äthers wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 180—190° erhitzt. Der dunkelfarbige Röhreninhalt gab nach Verdünnen mit Wasser, Kochen mit Tierkohle und Filtrieren auf Zusatz von Natriumacetat 1-Amino-2-tetralol als grauen Niederschlag,

0,4 g

Digitized by Google

der nach Umkrystallisieren aus Benzol Blättchen vom Schmelzp. 148° bildete, die durch Mischschmelzpunkt mit den aus 2-Tetralol-1-azobenzol bzw. 2-Tetralol-1-azobenzolsulfosäure (s. o.) erhaltenen Produkten identifiziert wurden. Damit ist ein exakter Stellungsbeweis für die Körper dieser Reihe und der 2,3-Reihe erbracht.

L. *1-Aminotetralin-3-sulfosäure und 2-Aminotetralin-4-sulfosäure* (Formeln LII und LIV).

1. 54 g 1-Nitrotetralin wurden in 130 ccm rauchender Schwefelsäure (mit 10 Proz. SO_3) gelöst und etwa 30 Minuten auf 70—80° erwärmt, dann auf Eis gegossen und die klare Lösung der Sulfosäure mit 110 g Kochsalz verrührt, der ausgeschiedene Krystallbrei von Nitrotetralinnatriumsulfonat abgesogen und aus Wasser unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert; Ausbeute 70 g Natriumsalz, aus den Mutterlaugen 5 g. Zur Charakterisierung wurden von beiden Portionen Proben mit der 4 fachen Menge Phosphorchlorid erwärmt und das auf Eiszusatz ausfallende Nitrosulfosäurechlorid mit konz. Ammoniak digeriert, das so entstehende *1,3-Nitrotetralinsulfosäureamid* $C_{10}H_{10}[1]NO_2[3]SO_2NH_2$ aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 189° aus beiden Proben; die Säure ist also einheitlich.

a) 3 g 1,3-nitrotetralinsulfosauren Natriums wurden mit 9 g Zinnchlorür (Überschuß) und 20 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich noch in der Wärme die Aminosulfosäure als Krystallbrei aus, der durch Lösen in Bicarbonat und Wiederfällen gereinigt wird, Ausbeute 1,8 g.

b) 40 g 1-Nitrotetralin-3-sulfosaures Natrium, in 100 ccm konz. Salzsäure gelöst, wurden mit 30 g Eisenfeilspänen portionsweise versetzt und auf dem Wasserbade gerührt, der entstehende Niederschlag abgesogen und das Filtrat nochmals mit Eisenfeilspänen behandelt. Die vereinigten Ausscheidungen werden zur Reinigung in Ammoniak gelöst, filtriert und die 1-Aminotetralin-3-

Digitized by Google

sulfosäure daraus in schwachrosa gefärbten Krystallblättchen ausgefällt; Ausbeute 24 g.

0,8060 g brauchten 35,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_3$	Gef.
Molgew.	227,0	229,0

Die Säure ist schwer in Wasser löslich.

Dieselbe 1-Nitrotetralin-3-sulfosäure wird neben einer isomeren, ein erheblich schwerer lösliches Natriumsalz bildenden und wahrscheinlich als *2-Nitrotetralin-4-sulfosäure* $NO_2[2]C_{10}H_{10}[4]SO_3H$ anzusprechenden Säure durch Sulfurieren des ungetrennten Gemisches von 1- und 2-Nitrotetralin mit 10prozentiger rauchender Schwefelsäure[1]) erhalten. Das Na-Salz der *2-Nitrotetralin-4-sulfosäure* ist in heißem Wasser 1:10, in heißer 10prozentiger Kochsalzlösung 1:50 löslich und bildet breite Krystallnadeln, es wurde mittels PCl_5 in das 2-Nitrotetralin-4-sulfochlorid und dieses mit wäßrigem Ammoniak in das *2-Nitrotetralin-4-sulfosäureamid* $NO_2[2]C_{10}H_{10}[4]SO_2NH_2$, Schmelzp. 211—212°, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, verwandelt.

Das 2-Nitrotetralin-4-sulfosaure Natrium wurde katalytisch zur entsprechenden Aminosäure reduziert: 5 g Na-Salz wurden, in 50 ccm Wasser gelöst, mit reduziertem Nickelkatalysator versetzt und im Schüttelautoklaven unter 16—20 Atmosphären H_2-Druck bei etwa 180° reduziert; die Wasserstoffaufnahme verlief in kurzer Zeit und entsprach der Theorie. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung enthält das sehr leicht lösliche Na-Salz der *2-Aminotetralin-4-sulfosäure*, welche mit Salzsäure ausgefällt ein in heißem Wasser 1:120 lösliches Krystallpulver bildet.

0,0943 g brauchen 4,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_3$	Gef.
Molgew.	227,0	225,0

[1]) Diese Sulfierung wurde von Dr. Hueter im Tetralinwerk zu Rodleben ausgeführt.

Digitized by Google

Eine exakte Ortsbestimmung für diese beiden Aminosulfosäuren ist noch nicht erbracht, jedoch ist die angenommene Struktur aus Analogieschlüssen wahrscheinlich.

Versuche zur Umwandlung der 1-Aminotetralin-3-sulfosäure durch Alkalischmelze in 1-Amino-3-tetralol.

Von den verschiedenen hier unternommenen Versuchen mögen hier nur zwei angeführt werden: 1) 5 g 1-Aminotetralin-3-sulfosäure wurden im Rührautoklaven mit 30 g Ätzkali (66 prozentig) unter Wasserstoffdruck längere Zeit auf etwa 300° erhitzt. Die Lösung der Schmelze enthielt kein Aminotetralol, jedoch 1-Aminotetralin, das ausgeäthert und mit Wasserdampf destilliert wurde; das Amin wurde durch Umwandlung in 1-Acetaminotetralin $CH_3CONH[1]C_{10}H_{11}$, Schmelzp. 156°, nachgewiesen. 2) 3 g 1-Aminotetralin-3-sulfosäure wurden, in 15 ccm 2 n-Natronlauge gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfochlorid geschüttelt. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Magma, das mit mehr Salzsäure ölig und dann wieder fest wurde. Die abgesogenen Krystalle wurden aus Salzsäure umkrystallisiert und schmelzen unscharf bei 50—60°, beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Ätzkali verflüssigen sie sich wieder, Ausbeute 4,5 g. Diese als 1-p-Toluolsulfonaminotetralin-3-sulfosäure anzusprechende Säure wurde mit Ätzkali verschmolzen, gab aber ein ähnliches Resultat, wie das obige, indem die p-Toluolsulfongruppe abgespalten wird.

M. *1-(4-)Amino-3-(2-)tetralol* (Formel LVII).

2 g salzsaures 4-Acetamino-2-aminotetralin (vgl. die vorige Abhandlung, Seite 79) werden in 30 ccm 2 n-Schwefelsäure gelöst und bei −5° mit 5,5 ccm 2 n-Nitritlösung diazotiert. Die Diazoniumlösung wird verdünnt und zum Sieden erhitzt, unter N_2-Entwicklung

Digitized by Google

fällt das 4-Acetamino-2-tetralol $CH_3CONH[4]C_{10}H_{10}[2]OH$ in rötlichen Krystallnadeln aus, die nach Umlösen aus Natronlauge den Schmelzp. 218—220° zeigen, Ausbeute 1,5 g. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle erhält man die Krystalle farblos mit dem Schmelzp. 222°. Das so erhaltene 4-Acetamino-2-tetralol ist leicht löslich in den Alkoholen, schwerer in Äther und Benzol.

0,1325 g gaben 8,3 ccm Stickgas bei 22° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$	Gef.
N	6,9	7,08

Zur Verseifung wurden 0,5 g reines 4-Acetamino-2-tetralol mit 20 ccm rauchender Salzsäure etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; schon in der Hitze erfolgt Ausscheidung des schwer löslichen Chlorhydrates des 4-Amino-2-tetralols, welches abgesaugt, aus Wasser umkrystallisiert, getrocknet und analysiert wird (durch Bestimmung der Hydrolyse mit Phenolphthalein):

0,2104 g brauchten 10,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO.HCl$	Gef.
Molgew.	200,5	199,6

Aus der Lösung des Chlorhydrates in Wasser wird mit Soda oder Natriumacetat das freie *4-Amino-2-tetralol* in farblosen Krystallblättchen, Schmelzp. 177°, ausgeschieden. Umkrystallisieren aus Benzol ändert den Schmelzpunkt nicht mehr. Im Gemisch mit den anderen oben beschriebenen Aminotetralolen, insbesondere dem aus dem Benzolazo-2-tetralol, Schmelzp. 110° (s. S. 136), gewonnenen erniedrigt sich der Schmelzpunkt erheblich, z. B. mit dem Produkt vom Schmelzp. 173° auf 140 bis 143°, es ist also dieses meta-Aminotetralol mit jenem unaufgeklärten Produkt sicher *nicht* identisch.

N. *1,3-Dinitro-2-tetralol* (Formel XXX).

60 g 2-Tetralol werden in 60 g konz. Schwefelsäure gelöst und einige Zeit erwärmt bis zur klaren Lösung in Wasser. Die Mischung, welche nun 2-Tetralol-3-

Digitized by Google

sulfosäure (s. oben) enthält, wird mit 200 ccm Wasser verdünnt unter Rühren und Kühlen mit etwa 70 ccm konz. Salpetersäure (D. = 1,4) versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Das Nitrierungsprodukt fällt als gelbbraunes Krystallpulver aus, Ausbeute 71 g. Es wird aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, man erhält so das Dinitrotetralol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 141°. Wie aus Alkohol kann das Dinitrotetralol auch aus Eisessig oder Ameisensäure, in dem es in der Kälte gleichfalls schwer löslich ist, umkrystallisiert werden.

0,0882 g brauchten bei der Titration mit Titantrichlorid-Eisenchlorid eine 0,2370 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_5$	Gef.
Molgew.	238,0	236,0

Das Dinitrotetralol verpufft beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Flammenerscheinung. Seine Salze verhalten sich in dieser Hinsicht verschiedenartig: 56 g Dinitrotetralol wurden in 120 ccm 2 n-Natronlauge warm gelöst, beim Erkalten krystallisieren 52 g *Dinitrotetralolnatrium* $C_{10}H_9(NO_2)_2ONa$ in orangegelben Nadeln aus, welches sich beim Trocknen bei 100—105° ziegelrot färben. Ebenso werden durch Auflösen von 12 g Dinitrotetralol in 30 ccm 10prozentiger Kalilauge beim Erkalten als erste Krystallisation 8 g *Dinitrotetralolkalium* $C_{10}H_9(NO_2)_2OK$ in orangegelben Nadeln gewonnen, die ebenfalls beim Trocknen ziegelrot werden. Beide Salze verpuffen bei 180—190° sehr heftig. *Dinitrotetralolammonium* $C_{10}H_9(NO_2)_2ONH_4$ wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten aus 5 g Dinitrotetralolnatrium, in 10 ccm Wasser gelöst, beim Versetzen mit einer Lösung von 1,2 g Chlorammonium in 5 ccm 2 n-Ammoniak, es bildet zitronengelbe Nadeln. Ebenso werden die Lösungen von Dinitrotetralolnatrium durch Bariumchlorid oder Bleiacetat quantitativ als orangegelbe Pulver von *Dinitrotetralolbarium* $[C_{10}H_9(NO_2)_2O]_2Ba$ und *Dinitrotetralolblei* $[C_{10}H_9(NO_2)_2O_2]Pb$ gefällt. Die drei letztgenannten Salze

Digitized by Google

ändern ihre Farbe beim Erhitzen nicht und verpuffen auch nicht beim Erhitzen auf dem Platinblech, sondern brennen ruhig ab.

1,3-Dinitrotetralol-2-methyläther $CH_3O[2]C_{10}H_9[1,3(NO_2)_2]$ kann *nicht* aus alkalischen Dinitrotetralollösungen mit Dimethylsulfat gewonnen werden, bildet sich aber glatt auf folgendem Wege: 52 g getrocknetes Dinitrotetralolnatrium werden in einer Lösung von 30 g Dimethylsulfat in 200 ccm Toluol suspendiert und unter Rühren 5 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler erwärmt, das gebildete methylschwefelsaure Natrium wird heiß abgesaugt, gut ausgewaschen, das Toluol abdestilliert und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so in einer Ausbeute von 46 g den Dinitrotetralolmethyläther in farblosen Krystallnadeln vom Schmelzp. 86,5°.

0,0721 g brauchten bei der Titration mit Titantrichlorid–Eisenchlorid eine 0,190 Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_5$	Gef.
Molgew.	252,0	254,0

Der Äther verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr, ist in Alkali unlöslich und scheint nicht besonders leicht verseiflich zu sein, was im Hinblick auf das Ausbleiben seiner Bildung aus Dinitrotetralol in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat bemerkenswert ist.

O. *1-Nitro-3-amino-2-tetralol* (Formel XXXII).

Versuche das Dinitrotetralol mit Ferrosulfat oder Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung oder auf katalytischem Wege halbseitig zu reduzieren, hatten nicht den angestrebten Erfolg, da ein Teil der Substanz bei diesen Versuchen verharzte, wohl aber gelang die Reduktion mit Zinnchlorür. 30 g Dinitrotetralol wurden in 750 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 72 g krystallwasserhaltigem Zinnchlorür in 600 ccm mit HCl gesättigtem Äther versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Chlorhydrat des Nitramins ab, nach 24 Stunden

Digitized by Google

ist die Abscheidung vollendet, Ausbeute 26 g. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert bildet das Chlorhydrat hellgelbe Blättchen, in Alkohol ist es leicht, in Äther nicht löslich, durch viel Wasser wird es hydrolytisch zerlegt, und man erhält das Amin in Form roter Nadeln. Noch vollständiger ist die Zerlegung beim Versetzen einer wäßrigen oder salzsauren Lösung des Chlorhydrates mit Natriumacetat, Ausbeute an Amin 22 g. Das Nitroamino-2-tetralol ist in Äther sehr leicht, in Alkohol ein wenig schwerer löslich und wird am besten aus 50 prozentigem Alkohol umkrystallisiert und so in kupferfarbigen Nadeln vom Schmelzp. 127° erhalten.

0,2854 g Chlorhydrat gaben 0,1653 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	14,3	14,2

0,0673 g Nitramin brauchten bei der Titration mit Titantrichlorid-Eisenchlorid eine 0,109 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$	Gef.
Molgew.	208,0	207,6

1-Nitro-3-amino-2-tetralolmethyläther $CH_3O[2]C_{10}H_9[1]NO_2[3]NH_2$. 63 g Dinitrotetralolmethyläther (250 Millimol) wurden in 1 Liter Äther gelöst und mit einer Lösung von 143 g Zinnchlorür (wasserfrei = 750 Millimol) in 700 ccm HCl-gesättigtem Alkohol versetzt. Das Chlorhydrat des Nitramins fällt alsbald in farblosen Krystallen aus, Ausbeute 58 g. Das Chlorhydrat ist in Salzsäure auch in der Wärme schwer löslich, läßt sich jedoch aus Alkohol umkrystallisieren.

0,3300 g gaben 0,1809 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{15}N_2O_3Cl$	Gef.
Cl	13,50	13,40

Durch viel Wasser wird das Chlorhydrat hydrolysiert, indem sich der freie Nitroaminotetralolmethyläther in gelben Blättchen bildet, die in Äther und Benzol leicht löslich sind, aber aus Alkohol umkrystallisiert werden können und dann den Schmelzp. 117° zeigen.

Digitized by Google

0,0711 g brauchten bei Titration mit Titantrichlorid-Eisenchlorid eine 0,108 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$	Gef.
Molgew.	222,0	221,2

Die Substituentenstellung ist in den beiden letztbeschriebenen Substanzen vorläufig noch nicht exakt bestimmt worden. Jedoch sprechen verschiedene Gründe für die angenommenen Formeln.

P. *1,3-Diamino-2-tetralol* (Formel XXXIV).

60 g Dinitrotetralol (0,25 Mol) wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und mit 300 g Zinnchlorür (krystallwasserhaltig = 1,5 Mol), welche in 800 ccm HCl-gesättigtem Alkohol gelöst waren, versetzt. Bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet die Lösung 55 g eines Zinndoppelsalzes des Amins aus. Das Salz wird in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, die saure Lösung von Zinnsulfid abgesogen und im Vakuum zur Trockne verdampft. Das rückständige Chlorhydrat des Diamins wird in 50 ccm Wasser aufgenommen und durch Natriumacetat das Diamin als weißer Niederschlag gefällt, Ausbeute 30 g. Das Diaminotetralol ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, aus Essigäther krystallisiert es in Blättchen, die bei 214—216° unter Gasentwicklung schmelzen. An der Luft verfärbt sich das Diamin bald.

0,1415 g gaben 19,3 ccm Stickgas bei 13° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gef.
N	15,7	15,9

1,3-Diamino-2-tetralolmethyläther $CH_3O[2]C_{10}H_9[1,3](NH_2)_2$. 1) 10 g Dinitrotetralolmethyläther wurden in 50 ccm Alkohol aufgelöst und mit einer Lösung von 48 g Zinnchlorür (wasserfrei, auf 6 Mol berechnet) in 150 ccm HCl gesättigtem Äther versetzt und die Mischung Rückflußkühler etwa 30 Minuten gekocht. Nach tündigem Stehen wurden Alkohol und Äther abliert, der Rückstand mit Natronlauge übersättigt

Digitized by Google

und das abgeschiedene Amin mit Äther aufgenommen. Der getrocknete Äther hinterläßt den Diaminotetralolmethyläther als krystallinischen Rückstand in einer Ausbeute von 5 g.

2) 50 g Dinitrotetralolmethyläther wurden in einer Mischung von 250 g Tetralin und Ni-Katalysator, welche aus Naphthalin und Nickelsalz ad hoc hergestellt war, in einem Rührautoklaven unter Wasserstoffdruck bei etwa 120° reduziert; nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde die vom Katalysator abgesaugte Tetralinlösung des Diamins mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft, wobei 33 g Diaminotetralolmethylätherchlorhydrat erhalten wurden. Der hieraus gewonnene Diaminotetralolmethyläther wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzin in Prismen vom Schmelzp. 89° erhalten.

Zur Herstellung des Chlorhydrates löst man das Diamin in Äther und fällt mit HCl-Glas, der farblose krystallinische Niederschlag wurde nach Trocknen analysiert.

0,2778 g gaben 0,2986 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{16}ON_2.2HCl$	Gef.
Cl	26,30	26,60

Q. *2-Tetralol-3-carbonsäure, 2,3-Tetralsalicylsäure* (Formel LXVIII).

1) 50 g 2-Tetralol in der berechneten Menge reiner Kalilauge gelöst, zur Trockne gedampft, das rückständige Tetralolkalium gepulvert in Drahtnetzbeuteln in einen Autoklaven gebracht, wird bei 160° mit CO_2 unter Druck behandelt. Nach Absorption der berechneten Menge CO_2 wird das Produkt in Wasser gelöst, gefällt, nochmals in Ammoniumcarbonat gelöst, mit Benzol ausgeschüttelt, mit Tierkohle gekocht und die Salicylsäure nunmehr als weißes Pulver gefällt, Ausbeute 45 g, Schmelzp. 176 bis 177° nach Umkrystallisieren aus 50prozentigem Alkohol.

Digitized by Google

2) 125 g 2-Tetralol werden mit 600 g ausgeglühtem Kaliumcarbonat innig gemischt und im Rührautoklaven mit CO_2 bei 160° unter 10 Atmosphären Druck 5 bis 6 Stunden behandelt, dann mit 600 ccm Wasser versetzt zur Auslaugung überschüssigen Kaliumcarbonats, das ausgeschiedene Kaliumsalicylat abgesogen und abgepreßt. Die Kaliumcarbonatlösung ist farblos und für neue Carboxylierung ohne weiteres einzudampfen. Das rohe Kaliumsalicylat kann wie oben aufgearbeitet werden oder man verwandelt die Rohsäure direkt in ihren Methylester, destilliert und verseift diesen. Man erhält so die Säure sofort in reinstem Zustande mit dem Schmelzpunkt 182°, und in besserer Ausbeute als nach 1).

0,1633 g brauchten 8,45 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
Molgew.	192,0	193,5

Die Säure selber ist nicht unzersetzt destillierbar oder sublimierbar, in Wasser löst sie sich schwer, die Lösungen geben mit Eisenchlorid tiefe Blaufärbung. Das in kaltem Wasser leicht lösliche, aber gut und ohne Krystallwasser krystallisierende *Natriumsalz* gibt mit Calciumchlorid ein schwer lösliches *Calciumsalz.*

2-Tetralol-3-carbonsäuremethylester $HO[2]C_{10}H_{10}[3]COOCH_3$. 10 g 2-Tetralol-3-carbonsäure wurden in 40 ccm Methylalkohol gelöst und 2 g HCl eingeleitet, schon beim Stehen der Lösung scheidet sich ein Teil des in kaltem Methylalkohol schwer löslichen Esters ab, durch mehrstündiges Erwärmen wird die Veresterung zu Ende geführt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Bicarbonat gewaschen. Ausbeute 10 g neben etwas unveränderter Säure. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt der Ester bei 42°, Siedep. 179° unter 15 mm Druck. In 2 n-Natronlauge löst sich der Ester zunächst; sofort aber scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz $NaOC_{10}H_{10}COOCH_3$ aus, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade in das leicht lösliche 2-tetralol-3-carbonsäure Natrium verwandelt wird, auf Zusatz von Salzsäure

Digitized by Google

wird nun schön krystallinisch und völlig rein die 2-Tetralol-3-carbonsäure ausgefällt. Der *2,3-Tetralolcarbonsäureäthylester* ist flüssig und siedet unter 13 mm bei 179°.

2-Tetralol-3-carbonsäurehydrazid $HO[2]C_{10}H_{10}[3]CONHNH_2$. 10 g Methylester wurden in 15 ccm Alkohol suspendiert und mit 5 g Hydrazinhydrat (90 prozentig) versetzt, nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazid aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146° schmilzt. Ausbeute 9 g. Charakteristisch ist das *2,3-Tetralolcarbonsäureacetonhydrazon* $HO[2]C_{10}H_{10}[3]CONH.N:C(CH_3)_2$: 0,5 g Hydrazid wurden mit etwas Aceton versetzt, im ersten Augenblick löst sich das Hydrazid, sofort aber scheidet sich das sehr schwer lösliche Hydrazon aus, das nach Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 235° schmilzt:

0,1322 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{18}ON_2$	Gef.
N	11,76	11,72

2-Tetralol-3-carbonsäureazid $HO[2]C_{10}H_{10}[3]CON_3$. 7,5 g Hydrazid wurden, in 10 ccm Alkohol und 4 ccm Eisessig gelöst, mit 3 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt. Beim Abkühlen der sich spontan erwärmenden Lösung und Zutropfen von Wasser scheidet sich das Azid in feinen voluminösen Nadeln aus, die nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, lange Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 100° bilden, kurz oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt sich das Azid explosionsartig in Stickstoff und 2,3-Carbonylaminotetralol (s. Formel XLVII). Über die quantitative Zersetzung der Toluollösung des Azids in diese beiden Bestandteile und die daraus zu folgernde Ortsbestimmung der 2,3-Tetralolcarbonsäure ist bereits S. 132 berichtet worden.

2,3-Tetralolcarbonsäureanilid $HO[2]C_{10}H_{10}CONHC_6H_5$ wurde aus 1,9 g Säure, 0,9 g Anilin in 10 ccm Toluol durch Erwärmen mit 0,7 g Phosphortrichlorid, Auskochen mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus

Digitized by Google

Alkohol mit Tierkohle bereitet. Es wurde in wohl ausgebildeten, in Alkohol ziemlich schwer löslichen Krystallen vom Schmelzp. 182—184° erhalten und ist in Natronlauge leicht, in Natriumcarbonat schwieriger löslich.

2,3-Acetyltetralolcarbonsäure $CH_3COO[2]C_{10}H_{10}[3]COOH$. 10 g 2,3-Tetralolcarbonsäure werden mit 5,5 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch und wird aus Essigester umkrystallisiert, Schmelzpunkt 142—143°, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1360 g brauchten 5,85 $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef.
Molgew.	234,0	234,4

1-Nitro-2-tetralol-3-carbonsäure $HO[2]C_{10}H_9\begin{cases}[3]COOH\\[1]NO_2\end{cases}$.

9,6 g 2-Tetralolcarbonsäure, in 70 ccm Eisessig suspendiert, werden mit 3,8 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Unter leichter Selbsterwärmung entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach kurzem Stehen die Nitrosäure durch Eingießen in Wasser gefällt wird. Ausbeute 10 g. Zur Reinigung wird die Säure aus Benzol oder besser aus technischer Ameisensäure umkrystallisiert und bildet dann gelbe Nadeln vom Schmelzp. 200 bis 202°.

0,500 g brauchten 20,5 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,050 g „ bei der Titration mit Titantrichlorid-Eisenchlorid eine 0,075 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gef.	
Molgew.	238,0	243,0	242,0

1-Amino-2-tetralol-3-carbonsäure $HO[2]C_{10}H_9\begin{cases}[1]NH_2\\[3]COOH\end{cases}$.

12 g Nitro-2-tetralolcarbonsäure wurden in 75 ccm Äther gelöst und mit 2 g Nickelkatalysator im Schütteldruckrohr unter etwa 20 Atm. Wasserstoff gebracht. Die Reduktion vollzieht sich bei 160—170°, Absorption 3,2 Liter Wasserstoff. Beim Erkalten zeigt sich die Säure krystallinisch abgeschieden und wird teils

Digitized by Google

mechanisch vom Katalysator abgetrennt, teils wird das Katalysator-Säuregemisch durch Erwärmen mit 2 n-Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich dann das *Chlorhydrat* der Aminotetralolcarbonsäure in derben, farblosen Krystallen ab, aus deren Lösung die freie Säure durch Zusatz von Natriumacetat abgeschieden wird. Letztere ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, kommt aber beim Erkalten nicht vollständig heraus, so daß die Mutterlaugen eingeengt werden müssen, sie bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 208—210°, die sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes zersetzen; charakteristisch ist, wie erwähnt, die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates der Säure in überschüssiger Salzsäure. Bei der Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein gibt die Säure zu niedrige Werte, offenbar infolge des Einflusses der Aminogruppe. Denn wenn man die Säure mittels Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure acetyliert, erhält man eine *Diacetylaminotetralolcarbonsäure* $CH_3CONH[3]C_{10}H_9\begin{cases}[2]OCOCH_3\\[1]COOH\end{cases}$, welche nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 180—181° schmilzt und bei der Titration mit Natronlauge scharfe Werte gibt.

0,5076 g brauchten 17,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{15}H_{17}NO_5$	Gef.
Molgew.	291,0	293,0

V. A. *1-Tetralol* (Formel XIV).

80 g trockenes 1-Tetralinsulfosaures Natrium werden in 330 g 70prozentiges Kaliumhydroxyd bei 220° unter gutem Rühren allmählich eingetragen. Dann langsam die Temperatur bis 280°, aber nicht höher gesteigert; bei dieser Temperatur wird die Schmelze schnell dünnflüssig und dunkel und darf dann nicht weiter erhitzt werden, weil sonst mehr oder weniger Verharzung und Oxydation eintritt. Die auf ein Eisenblech ausgegossene, erkaltete Schmelze wird dann in 120 ccm Wasser gelöst, beim abermaligen Erkalten scheidet sich ein dicker

Digitized by Google

Krystallbrei ab, der aus 1-Tetralolkalium nebst Kaliumsulfit besteht, welcher abgesogen und abgepreßt wird. Die Mutterlauge wird eingedampft und für neue Schmelze verwendet. Der Preßkuchen wird in Wasser gelöst, mit CO_2 ausgefällt, durch nochmaliges Umlösen mit verdünnter Natronlauge gereinigt, getrocknet und im Vakuum destilliert. Unter 14 mm siedet das so gewonnene 1-Tetralol bei 147°, nach Umkrystallisieren aus Petroläther schmilzt es bei 68,5—69°, zeigt also die Eigenschaften des schon bekannten, aus 1-Naphthol oder ar. Tetrahydro-α-naphthylamin gewonnenen Produktes; Ausbeute rund 40 g, d. i. 80 Proz. der Theorie.

Die Gewinnung des 1-Tetralols aus α-Naphthol durch katalytische Reduktion und Trennung des dabei entstehenden Gemisches von 1-Tetralol und α-Tetralon[1] wird später in anderem Zusammenhange beschrieben werden.

B. *4-Nitroso-1-tetralol* (Formel LIX).

10 g 1-Tetralol werden in 50 ccm 2 n-Natronlauge gelöst, 7,2 g Natriumnitrit werden hinzugefügt, die Lösung mit Eiswasser auf 500 ccm verdünnt und tropfenweise unter Rühren mit 100 ccm 2 n-Schwefelsäure versetzt. Das ausfallende gelbbraune Reaktionsprodukt wird abgesogen, gewaschen und durch Lösen in Soda, Filtrieren und abermaliges Fällen mit Salzsäure gereinigt; Ausbeute an Rohprodukt 10 g. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich nochmaliges Lösen in Bicarbonatlösung und Umkrystallisieren des mit Säure ausgefallenen Produktes aus verdünntem Alkohol; man erhält das p-Nitrosotetralol dann in grüngelblichen Nädelchen, welche ja nach Geschwindigkeit des Erhitzens bei 161—163° schmelzen und sich bei dieser Temperatur unter Gasentwicklung zersetzen. Durch die Reinigungsoperationen vermindert sich die Ausbeute erheblich. Das reine Pro-

[1]) Vgl. Patentanmeldung Sch. 57 312.

Digitized by Google

dukt ist nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Carbonaten und Bicarbonaten klar löslich, auch in Alkohol, Äther und Eisessig löst es sich leicht, mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

1. 0,2320 g verbrauchten bei Titration mit $TiCl_3$—$FeCl_3$ eine 0,2925 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$.
2. 0,1258 g verbrauchten 0,1600 Fe entsprechendes $TiCl_3$.
3. 0,0825 g gaben 0,2050 CO_2 und 0,0470 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.	
Molgew.	177,0	177,6	176,1
C	67,80	67,76	—
H	6,22	6,33	—

C. *4-Amino-1-tetralol* (Formel LX).

a) 0,5 g reines p-Nitrosotetralol in 10 ccm Alkohol wurden mit 2 g Zinnchlorür in 2 ccm rauchender Salzsäure versetzt und die Reduktion durch Erwärmen des Gemisches beendet. Nach Abdestillieren des Alkohols fielen 0,3 g Krystalle des Aminotetralolchlorhydrates aus, welche zur Reinigung aus Salzsäure unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und durch direkte Titration mit Phenolphthalein und Natronlauge (Hydrolyse des Chlorhydrates) analysiert wurden.

0,1950 g brauchten 9,70 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO.HCl$	Gef.
Molgew.	199,5	201,0

Aus der wäßrigen Lösung des reinen Chlorhydrates fällt Sodalösung das freie p-Aminotetralol in farblosen Nädelchen, welche an der Luft eine leichte Violettfärbung annehmen und bei 146—147° schmelzen.

b) 23,1 g sulfanilsaures Natrium und 7 g Natriumnitrit werden in 150 ccm Wasser gelöst, mit 150 ccm 2 n-Schwefelsäure versetzt; das nunmehr Sulfanilsäurediazid enthaltende Gemisch wird langsam in eine kalte Lösung von 14,8 g 1-Tetralol in 200 ccm 2 n-Natronlauge eingetragen. Zu der Lösung des entstehenden roten Farbstoffs: *1-Tetralol-4-azobenzol-4'-sulfosäure* $HO[1]C_{10}H_{10}[4]N=NC_6H_4[4']SO_3Na$ wird nun eine Lösung von

Digitized by Google

Natriumhydrosulfit (B. A. S. F.) in 200 ccm 2 n-Natronlauge gefügt und erwärmt bis der Gleichung:

$$HO[1]C_{10}H_{10}[4]N_2C_6H_4SO_3Na + 2Na_2S_2O_4 + 5NaOH = NaO[1]C_{10}H_{10}[4]NH_2 + H_2NC_6H_4SO_3Na + 4Na_2SO_3 + H_2O$$

entsprechend Entfärbung eingetreten ist. Aus der Lösung wird dann sogleich mit CO_2 das p-Aminotetralol krystallinisch in theoretischer Ausbeute (16 g) ausgeschieden und unter möglichstem Luftausschluß abgesogen, getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei es unter 10 mm Druck bei 208—210° übergeht. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird das p-Aminotetralolchlorhydrat durch Zusatz rauchender Salzsäure fast vollständig als farbloser Krystallbrei ausgeschieden. Das über das Chlorhydrat gereinigte p-Aminotetralol schmilzt nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 146,8° und zeigt mit dem aus p-Nitrosotetralol gewonnenen Präparat den gleichen Mischschmelzpunkt, dagegen sinkt im Gemisch mit 2-Amino-1-tetralol (s. unten) der Schmelzpunkt auf 120—130°. Diese Körper gehören demnach der para-Reihe an. Wenn man einer alkalischen Lösung von 1-Tetralol p-Aminotetralol hinzufügt, so tritt alsbald eine sehr intensive blaugrüne Färbung auf, die durch Indophenolbildung zu erklären sein wird.

p-Aminotetraloläthyläther $NH_2[4]C_{10}H_{10}[1]OC_2H_5$, das Phenetidin der Tetralinreihe, ist schon von Jacobson und Turnbull[1]) beschrieben worden. Wir haben es auf folgendem Wege hergestellt: 1-Tetralol-4-azobenzol $C_6H_5N_2[4]C_{10}H_{10}[1]OH$ wurde in alkoholischem Kali gelöst und mit Bromäthyl am Rückflußkühler erwärmt, das so sehr glatt entstehende 1-Äthoxytetralin-4-azobenzol $C_2H_5O[1]C_{10}H_{10}[4]N_2C_6H_5$ wird durch Umkrystallisieren gereinigt und in Tetralinlösung im Rührautoklaven mit Ni-Katalysator unter H_2-Druck der Gleichung:

$$C_2H_5O[1]C_{10}H_{10}[4]N_2C_6H_5 + 2H_2 = C_2H_5OC_{10}H_{10}NH_2 + H_2NC_6H_5$$

entsprechend sehr glatt gespalten. Das vom Katalysator

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 898 (1898).

Digitized by Google

abgesogene Gemisch von Anilin, Tetralin und p-Aminotetraloläthyläther wird unter vermindertem Druck im Vakuum fraktioniert, und man erhält den Äther auf diese Weise sofort als farbloses, krystallinisch erstarrendes Destillat vom Schmelzp. 60° in guter Ausbeute und Reinheit. Zur weiteren Charakterisierung wurde in der beim Phenetidin bekannten Weise der *p-Äthoxytetralylharnstoff* $C_2H_5O[1]C_{10}H_{10}[4]NHCONH_2$, Schmelzp. 240 bis 241° nach Umkrystallisieren aus Alkohol, dargestellt, der aber im Gegensatz zum p-Phenetylharnstoff nicht süß schmeckt.

D. *2-Amino-1-tetralol* (Formel LIII).

a) Die Angaben, welche Green und Rowe[1]) für Darstellung des 2-Nitro-1-tetralols $HO[1]C_{10}H_{10}[2]NO_2$ machen, können bestätigt werden. Das 2-Nitro-1-tetralol zeigt nach Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Äther den Schmelzp. 55°.

1,4 g 2-Nitro-1-tetralol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 6 g Zinnchlorür in 20 ccm rauchender Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung erwärmt, durch Zusatz von rauchender Salzsäure und Abkühlen das Chlorhydrat des entstandenen 2-Amino-1-tetralols ausgefällt und das Salz aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert (Ausbeute 1,3 g) und analysiert.

0,1080 g brauchen bei der Titration nach Mohr 5,4 ccm $^n/_{10}$-Ammoniumrhodanid.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO.HCl$	Gef.
Molgew. 199,5	200,0

Aus der Lösung des Chlorhydrates wird durch Natriumacetatlösung das freie 2-Amino-1-tetralol krystallinisch abgeschieden und nach Trocknen aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es schmilzt bei 110—111° und ist besonders bei Gegenwart von Alkali sehr leicht oxydabel. In verdünnten Säuren,

[1]) Journ. chem. soc. **113**, 968 (1918).

Digitized by Google

Alkalilaugen, Alkoholen, Äther ist es leicht, in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform schwerer löslich. Zur weiteren Charakterisierung wurde dieses o-Aminotetralol in das cyclische Urethan (Oxazolon) übergeführt:

0,5 g 2-Amino-1-tetralolchlorhydrat und 0,3 g Harnstoff werden im Ölbad auf 200° erhitzt bis zur Beendigung der NH_3-Abspaltung, die erkaltete Schmelze gepulvert, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der abgesaugte Rückstand durch Umlösen aus Natronlauge gereinigt und aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert, Schmelzp. 205°, Ausbeute 0,6 g. Das Oxazolon $C_{10}H_{10}\begin{cases}[2]NH\\[1]O\end{cases}>CO$ ist nicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, leichter löslich in heißen Alkoholen und in Eisessig, sowie in Natronlauge; es wurde durch Mischschmelzpunkt mit dem aus 1-Tetralol-2-carbonsäure nach Darstellungsweise b) gewonnenen Produkt gefunden.

b) 1,9106 g 1-Tetralol-2-carbonsäureazid HO[1] $C_{10}H_{10}$[2] $CO-N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, Schmelzp. 84° (siehe S. 160), wurden in einem Kölbchen in 5 ccm Toluol gelöst. Das Kölbchen war mit Rückflußkühler, eisgekühlter Schwefelsäurewaschflasche und Eudiometer verbunden. Es war zunächst das Toluol in dieser Apparatur für sich zum gleichmäßigen Sieden erhitzt und die durch den Toluoldampf verdrängte Luft gemessen worden mit 62 ccm. Nach Erkalten wurde das Azid eingebracht und nun die Luftmenge gemessen, welche durch Toluoldampf + Stickstoff, der beim Kochen der Lösung quantitativ nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}\begin{cases}[2]CO.N_3\\[1]OH\end{cases} = N_2 + C_{10}H_{10}\begin{cases}[2]NH\\[1]O\end{cases}>CO$$

entwickelt wurde, verdrängt worden war. Das Gesamtvolum der verdrängten Luft betrug 269 ccm bei 19,5° und 766 mm Druck; da ein Grammol Stickstoff hierbei rund 24 Liter einnimmt und nach Abzug des Toluoldampfvolums (s. oben) 208 ccm Stickstoff verbleiben, ent-

Digitized by Google

spricht dies 0,2427 g N_2, also gefunden 12,70 Proz. N, Theorie 12,96 Proz. N nach obiger Gleichung. Aus dem Toluol waren 1,6350 g *2,1-Carbonylaminotetralol* auskrystallisiert, d. i. rund 86 Proz. des angewandten Azids, während die Theorie 87 Proz. verlangt. Damit ist auch die Zusammensetzung des Azids und des Oxazolons oder 2,1-Carbonylaminotetralols analytisch festgelegt. Letzteres schmilzt ohne weiteres Umkrystallisieren bei 205° und erweist sich durch den gleichen Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen, aus 2-Amino-1-tetralolchlorhydrat und Harnstoff gewonnenen Oxazolon identisch, womit auch der Stellungsbeweis für das 2-Amino-1-tetralol erbracht ist.

E. *3-Amino-1-tetralol* (Formel LXVII).

1-Amino-3-acetaminotetralin $NH_2[1]C_{10}H_{10}[3]NHCOCH_3$ (siehe die vorige Abhandlung S. 79) gibt beim Diazotieren in verdünnter Säure alsbald Azofarbstoffe; zur Erzielung von sauren Diazoniumlösungen wurde daher folgender Art verfahren:

1,7 g des 1-Amino-3-acetaminotetralins wurden mit 20 ccm 75prozentiger Schwefelsäure verrührt und die Sulfatmischung mit einer Lösung von 0,55 g Kaliumnitrit in 3 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise bei — 5° versetzt. Hier blieb die Lösung, welche sich nach etwa 1 stündigem Rühren gebildet hatte, klar und farblos. Die Diazoniumsulfatlösung wurde in 150 ccm heißes Wasser eingetragen: unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der nach Absaugen behufs Reinigung aus Natronlauge umgelöst wurde, Ausbeute 0,6 g. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle wird das so erhaltene 3-Acetamino-1-tetralol $CH_3CONH[3]C_{10}H_{10}[1]OH$ in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 211° gewonnen; es ist in Alkohol leicht, schwerer in Benzol und Äther löslich, in Alkalien löst es sich leicht, in konz. Salzsäure erst in der Wärme auf.

Digitized by Google

0,0728 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$	Gef.
N	6,83	7,09

Durch Kochen mit rauchender Salzsäure wird das Acetaminotetralol verseift, und es krystallisiert das *Chlorhydrat* des 3-Amino-1-tetralols in farblosen Nadeln beim Erkalten aus; in Wasser ist dieses Chlorhydrat leicht löslich; mit Phenolphthalein und Natronlauge kann es infolge von Hydrolyse scharf titriert werden.

0,1050 g brauchten 5,25 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{12}NO.HCl$	Gef.
Molgew.	199,5	200,0

Natriumacetat scheidet aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates das freie 3-Amino-1-tetralol in weißen Krystallblättchen, Schmelzp. 197°, ab. Es ist leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und nicht in Petroläther löslich. Natronlauge und Salzsäure nehmen es seiner Struktur entsprechend leicht auf.

F. *1-Tetralol-2-carbonsäure, 1,2-Tetralsalicylsäure* [1])
(Formel LXXII).

50 g 1-Tetralol wurden mit 250 g wohlgetrocknetem Kaliumcarbonat innigst verrieben, in einem Rührautoklaven auf 10 Atmosphären CO_2-Druck aufgeblasen und unter zeitweiligem Rühren 5—6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Dann wird das Gemisch mit 250—300 ccm Wasser ausgelaugt, wobei nur das überschüssige Kaliumcarbonat in Lösung geht, das Kaliumsalz der entstandenen 1-Tetralol-2-carbonsäure wird abgesogen, abgepreßt und die farblose, klare Mutterlauge durch Eindampfen und Trocknen für eine neue Umsetzung hergerichtet. Das rohe Kaliumsalicylat wird in Wasser gelöst, mit CO_2 gesättigt und mit etwas Benzol ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf destilliert, um etwa unverändert gebliebenes

[1]) Die Angaben über diese Säuren decken sich in einigen Punkten mit denen der Pat.-Anm. F. 40341.

Digitized by Google

1-Tetralol wiederzugewinnen. Die wäßrige Lösung läßt beim Ansäuern die 1-Tetralol-2-carbonsäure als farbloses oder grauweißes Krystallpulver fallen, welches entweder mittels seines schwer löslichen, in Blättern krystallisierenden Na-Salzes $C_{10}H_{10}(OH)COONa + 3H_2O$:

0,4390 g gaben bei 120° 0,0885 H_2O und 0,1157 SO_4Na_2.

	Ber.	Gef.
H_2O	20,15	20,11
Na	8,58	8,53

oder durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann, Schmelzp. 165—166°:

0,2776 g Säure brauchten 14,6 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
Molgew.	192,0	190,2

Die Säure wird durch Eisenchlorid in wäßriger Lösung tiefblau gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid gibt sie glatt *1-Acetoxytetralin-2-carbonsäure* $CH_3COO[1]C_{10}H_{10}[2]COOH$, Schmelzp. 170° nach Umkrystallisieren aus Essigester, die mit Eisenchlorid keine Blaufärbung gibt:

0,5009 g brauchten 21,55 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef.
Molgew.	234,0	232,4

Der Veresterung mit Methylalkohol ist diese Säure nicht so leicht zugänglich wie die isomere 2-Tetralol-3-carbonsäure, indem man zur vollständigen Veresterung die alkoholisch-salzsauren oder -schwefelsauren Lösungen sehr lange kochen muß: 65 g 1-Tetralol-2-carbonsäure wurde mit 300 ccm Methylalkohol und 30 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das ausfallende Öl nach Erstarren abgesogen, mit Bicarbonatlösung im Überschuß verrieben und wiederum abgesaugt. Es wurden so 30 g *1-Tetralol-2-carbonsäuremethylester* $HO[1]C_{10}H_{10}[2]CO_2CH_3$ gewonnen, der unter 16 mm Druck bei 190° konstant siedet, bei 56° schmilzt und sich aus Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Aus dem Bicarbonatwaschwasser wurden 25 g

Digitized by Google

der 1,2-Tetralsalicylsäure in sehr reiner Form zurückgewonnen.

1-Tetralol-2-carbonsäurehydrazid $HO[1]C_{10}H_{10}[2]CO.NHNH_2$. 10 g 1,2-Tetralsalicylsäuremethylester wurden mit 25 ccm Alkohol und 5 g 90 prozentigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit krystallisiert aus der warmen Lösung das Hydrazid in farblosen, langen Nadeln aus, die in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich und erst aus der 40—50 fachen Menge Alkohol umkrystallisierbar sind. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Hydrazid bei 205°. In Aceton löst es sich ziemlich leicht auf, im Gegensatz zu dem Verhalten des isomeren 2,3-Tetralsalicylsäure-acetonhydrazons bleibt aber das gebildete *1,2-Tetralsalicylsäure-acetonhydrazon* $HO[1]C_{10}H_{10}[2]CONH.N{=}C(CH_3)_2$ in Lösung und wird erst beim Abdampfen des Acetons krystallinisch erhalten, es schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 136°.

1-Tetralol-2-carbonsäureazid $HO[1]C_{10}H_{10}CO.N_3$. 4,2 g des Hydrazids wurden in einem Gemisch von 60 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig heiß gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1,5 g Natriumnitrit versetzt; die klare Lösung gesteht beim Abkühlen zu einem voluminösen Krystallbrei, der sich durch Zusatz von ein wenig Wasser zu der abgesogenen Mutterlauge noch weiter vermehrt. Das so in guter Ausbeute gewonnene 1,2-Tetralsalicylsäureazid krystallisiert sehr schön, besonders aus Alkohol, schmilzt bei 84° und verpufft kurz oberhalb dieser Temperatur. In Benzol und Toluol ist es leicht löslich. Seine Analyse durch quantitative Zersetzung der Toluollösung in Stickstoff und 2,1-Carbonylaminotetralol wurde schon S. 156 dargelegt.

Digitized by Google

Über die titrimetrische und spektrometrische Analyse von Keto-Enol-Gemischen;

von *Karl von Auwers* und *Helene Jacobsen.*

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 6. Januar 1921.)

In einer früheren Arbeit[1]) ist untersucht worden, worauf die starken Widersprüche zurückzuführen seien, die vielfach zwischen den Ergebnissen der *titrimetrischen* und der *spektrometrischen* Analyse von Keto-Enol-Gemischen bestanden. Es konnte gezeigt werden, daß sie zum größten Teil in dem früheren Entwicklungszustand der Spektrochemie begründet waren, in dem man den Einfluß feinerer Konstitutionsunterschiede auf das optische Verhalten organischer Verbindungen nocht nicht genügend erkannt hatte. Trug man den Ergebnissen der neueren *quantitativen* Spektrochemie Rechnung, so ergab sich meist eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Schlüssen aus beiden Methoden.

Immerhin verblieben noch einige Fälle, in denen jene Widersprüche nicht restlos beseitigt werden konnten, und Zweifel über die Zuverlässigkeit der beiden Verfahren bestanden. Da bei der theoretischen Bedeutung, die das Tautomerieproblem besitzt, die Methoden zu seiner experimentellen Behandlung nach Möglichkeit sicher gestaltet werden müssen, haben wir die früheren Untersuchungen fortgesetzt und nach verschiedenen Richtungen hin ergänzt und vertieft.

Die schwache Seite der *Spektrochemie* auf diesem Gebiet bestand darin, daß die spezifischen Exaltationen der reinen Enole und Ketone in den meisten Fällen nicht unmittelbar bestimmt werden konnten, sondern daß man zu ihrer Ermittelung in der Regel auf

[1]) Auwers, diese Annalen 415, 169 (1918).

Digitized by Google

Schätzungen nach Analogien angewiesen war, die natürlich mehr oder weniger unsicher waren und bei allem Streben nach objektivem Urteil doch dem subjektiven Ermessen einen gewissen Spielraum ließen. Man mußte daher suchen, für die verschiedenen Arten von Keto-Enolen möglichst zu Normalwerten der spezifischen Exaltationen ihrer reinen Enole zu gelangen und damit jede Willkür auszuschließen.

Neben dieser Aufgabe war es aber wünschenswert, im Gegensatz zu der früheren Arbeit, den Enolgehalt der untersuchten Substanz auch selber titrimetrisch zu bestimmen, denn da bekanntlich der Zustand tautomerer Verbindungen von Einflüssen aller Art stark abhängig ist, sind nur solche Werte streng miteinander vergleichbar, die an demselben Präparat gewonnen worden sind.

Bevor wir auf unsere Versuche eingehen, möchten wir einige Worte über unsere Erfahrungen bei der

Bromtitration von Keto-Enol-Gemischen

vorausschicken.

Bei einer Vergleichung seiner Methode mit den sonstigen Verfahren zur quantitativen Untersuchung von Keto-Enol-Gemischen hebt K. H. Meyer[1]) als einen Vorzug der Bromtitration ihre große Einfachheit und Bequemlichkeit hervor, weist an der Hand bestimmter Beispiele darauf hin, daß sie, namentlich in der von ihm besonders empfohlenen *indirekten* Ausführungsform, sehr genaue Werte liefere, und zieht daraus den Schluß, daß sie allen anderen Methoden weit überlegen sei.

Der erste Vorzug ist allgemein anerkannt; dagegen können wir, was die Genauigkeit der Methode anlangt, jenem Ausspruch nicht uneingeschränkt beipflichten. Wir lassen dabei die Fälle weg, in denen K. H. Meyer selber hervorhebt, daß das Verfahren keine genauen Werte liefert, wie beim *Mesityloxydoxalsäuremethylester*[2]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2845 (1912).

[2]) Diese Annalen **380**, 219 (1911).

Digitized by Google

dem *Diacetessigester*[1]) und dem *Benzoylacetessigester*.[1]) Diese Fälle sind ungefährlich, weil der zu große Verbrauch von Brom, aus dem sich Enolwerte über 100 Proz. berechnen, oder der unscharfe Titerumschlag sogleich erkennen lassen, daß hier die Methode versagt, und man dadurch vor unrichtigen Schlüssen bewahrt bleibt. Eine Gefahr des Irrtums besteht vielmehr in erster Linie dann, wenn die Titration scheinbar normal verläuft, in Wirklichkeit aber noch nicht beendet ist.

Dies kann sowohl bei dem direkten, wie bei dem indirekten Verfahren eintreten. So hat K. H. Meyer[2]) selber beobachtet, daß *Benzoylaceton* unter den Normalbedingungen, d. h. in absolutem Alkohol bei -10^0, so langsam Brom aufnimmt, daß man zu niedrige Werte für den Enolgehalt findet, und hat daher die Titration dieses Körpers bei $+10^0$ und bei 0^0 durchgeführt. Der Fehler bei dem normalen Verfahren konnte in diesem Fall entdeckt werden, weil nach Analogien ein bestimmter Enolgehalt, nämlich 100 Proz., zu erwarten war. In der Regel ist aber der vermutliche Enolgehalt der Substanz unbekannt, und man hat daher keinen Anhalt dafür, ob der Anlagerungsprozeß unter den üblichen Bedingungen in der kurzen Zeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute glatt verlaufen oder unvollständig geblieben ist.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß das Benzoylaceton in dieser Hinsicht einen seltenen Ausnahmefall darstellt, doch läßt sich vorläufig nichts darüber sagen, wie häufig etwa dieses Verhalten vorkommt, und ob es etwa Verbindungen von bestimmter Struktur eigentümlich ist. Dagegen ist bereits vielfach beobachtet worden, daß die Vorgänge bei der *indirekten* Titration so langsam verlaufen, daß sie unter den von K. H. Meyer vorgeschriebenen normalen Arbeitsbedingungen nicht zum Abschluß kommen, und man daher falsche Werte für den Enol-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2855 (1912).

[2]) Diese Annalen **280**, 218 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2859 (1912).

Digitized by Google

gehalt findet. Schon Meyer[1]) hat für eine Reihe von Verbindungen, wie die *Alkylacetessigester*, das *Methylacetylaceton* und den *Oxalessigsäuremethylester* angegeben, daß ihre Bromierungsprodukte durch Jodkalium so langsam reduziert werden, daß man zweckmäßiger direkt titriert. Wenn er trotzdem das indirekte Verfahren als das in der Regel sicherere empfiehlt, so ist zu prüfen, ob es tatsächlich der direkten Titration durchschnittlich überlegen ist. Bei der Wichtigkeit dieser Frage müssen wir etwas genauer auf sie eingehen.

Nach der früheren Normalvorschrift von K. H. Meyer[2]) soll der Bromzusatz zu der stark gekühlten alkoholischen Lösung binnen 15—30 Sekunden erfolgen; dann wird mit β-Naphthol- und Jodkaliumlösung versetzt und 5—10 Minuten im Dunklen auf dem Wasserbad erwärmt; alsdann wird das ausgeschiedene Jod titriert. Für die Titration der Acetessigester ohne Seitenkette, die als Muster für mehrere andere Körpergruppen dient, wird ausdrücklich bemerkt, daß die Titration *nach 5 Minuten* beendet sein und eine später auftretende schwache Gelbfärbung nicht berücksichtigt werden soll. Neuerdings schreibt dagegen Meyer[3]) ohne Angabe von Gründen vor, daß man außer Naphthol und Jodkalium noch 1 ccm Eisessig zufügen und die Titration erst *nach einstündigem Erwärmen auf 60—70°* vornehmen soll. Dann soll noch weitere 10 Minuten erwärmt und abermals mit Thiosulfat titriert werden. Bei richtig gewählten Mengen soll dann keine Nachbräunung mehr auftreten.

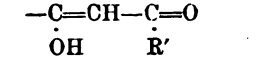
Nach unseren Beobachtungen ist die erste Vorschrift fast regelmäßig nicht anwendbar, wenn es sich um Substanzen mit der Atomgruppierung

$$-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\underset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{O}$$ [4])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2854, 2859, 2860 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2852 (1912).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1412 (1920).
[4]) R′ = Alkyl oder Alkoxyl.

Digitized by Google

handelt, gleichgültig ob die Verbindung offen kettenförmig oder cyclisch gebaut ist. Auch wenn man mit kleinen Mengen arbeitete und das Gemisch nach dem Zusatz von Jodkalium längere Zeit gelinde erwärmte, färbte sich nach scheinbar normal verlaufener Titration fast immer die Flüssigkeit wieder gelb, und dies wiederholte sich unter Umständen mehrfach, so daß man beliebige Werte für den Enolgehalt finden konnte, je nachdem man die Titration früher oder später als beendet ansah. Dagegen stimmten fast ebenso regelmäßig bei Verbindungen mit der Gruppe



die Werte der direkten und indirekten Titration befriedigend überein.

Als Beleg für das Gesagte führen wir hier eine Reihe von Zahlen an, die wir nach beiden Methoden bei verschiedenen Körpergruppen erhalten haben.

	direkt	indirekt
Acetylmalonester	70 Proz.	69 Proz.
Propionylmalonester	43 „	43 „
i-Butyrylmalonester	47 „	47 „
i-Valerylmalonester	57 „	55 „
Acetylaceton	82 „	82 „
Propionylaceton	76 „	74 „
Methylacetylaceton	32 „	9 „
Äthylacetylaceton	31 „	8 „
Propylacetylaceton	31 „	5 „
Benzoylessigsäuremethylester	19 „	19 „
Benzoylessigsäureäthylester	22 „	21 „
Äthylbenzoylessigsäureäthylester	4 „	1 „
Benzoylaceton	100 „	97 „
Propionylacetophenon	93 „	92 „
Butyrylacetophenon	88 „	86 „
i-Valerylacetophenon	89 „	87 „
Methylbenzoylaceton[1])	17 „	9 „
Äthylbenozylaceton[1])	12 „	4 „

[1]) Enthielt etwas Benzoylaceton.

Digitized by Google

Man sieht, wie überall bei den Verbindungen mit Seitenketten die nach dem indirekten Verfahren erhaltenen Werte hinter den anderen zurückbleiben, und zwar verhältnismäßig sehr bedeutend.

Ähnliche Verhältnisse haben wir auch bei den *Oxymethylenderivaten* angetroffen, denn während bei den acyclischen Verbindungen dieser Art die Werte beider Reihen einigermaßen übereinstimmten, fielen bei den Körpern vom Typus des *Oxymethylencyclohexanons* die nach der indirekten Methode gewonnenen Zahlen erheblich zu niedrig aus. Einige Beispiele mögen dies beweisen.

	direkt	indirekt
Oxymethylenmalonsäurediäthylester	94 Proz.	81 Proz.
Oxymethylendiäthylketon	99 „	95 „
1-Oxymethylencyclohexanon-2	98 „	63 „
1-Oxymethylen-3-methylcyclohexanon-2 . . .	91 „	67 „
1-Oxymethylen-4,5-dimethylcyclohexanon-2 .	89 „	62 „
Oxymethylenmenthon	97 „	71 „

Der Ring scheint demnach die Reduktion des Bromderivates stärker zu hemmen als selbst umfängliche Radikale, wie eine Carboxylgruppe. Bemerkt sei noch, daß bei der indirekten Titration wesentlich höhere Werte erhalten wurden, wenn dem Gemisch vor der Titration etwas *konz. Salzsäure* zugesetzt wurde. Beispielsweise lieferte eine in dieser Weise durchgeführte indirekte Titration des *Oxymethylenmenthons* fast den gleichen Wert wie das direkte Verfahren.

Daß man entsprechend der neuen Vorschrift von K. H. Meyer durch andauerndes Erwärmen der mit Jodkalium versetzten Flüssigkeit höhere Endwerte bei der Titration erzielen kann, liegt auf der Hand. Wir haben dies beispielsweise beim *Methylacetylaceton* festgestellt; jedoch waren selbst nach mehrstündiger Digestion die Werte der indirekten Titration erheblich niedriger als die der direkten. Systematische Versuche haben wir hierüber nicht angestellt, da wir uns auf

Digitized by Google

Grund unserer Erfahrungen bald dazu entschlossen, die Werte der *direkten* Titration als maßgebend anzusehen und daher kein unmittelbares Interesse daran hatten, daneben noch die Bedingungen festzustellen, unter denen im gegebenen Fall die indirekte Titration am zweckmäßigsten durchzuführen ist.

K. H. Meyer empfiehlt die indirekte Titration nicht nur als das bequemere, sondern auch als das genauere Verfahren, und bevorzugt, wenn beide Methoden etwas verschiedene Zahlen geliefert haben, die — niedrigeren — Werte der Rücktitration. Es sollen dadurch die Fehler vermieden werden, die durch eine Veränderung des Titers der Bromlösung und des zu untersuchenden Keto-Enol-Gemisches während der langsameren Zufügung der Bromlösung bei der direkten Titration, sowie durch Übertitrieren entstehen können.

Hierzu bemerken wir folgendes: Bei den vielen Körpern, die wir untersucht haben, machte das Erkennen des Endes der Bromtitration nur in den seltensten Fällen Schwierigkeiten; fast immer war das Auftreten der bleibenden schwachen Gelbfärbung scharf zu sehen. Im Notfall titriert man mehrfach und setzt bei den späteren Titrationen die Hauptmenge des Broms auf einmal hinzu. So wird man nur selten übertitrieren, und da auch die ganze Titration höchstens $^1/_2$ Minute beansprucht, ist die Gefahr einer Veränderung des Keto-Enol-Gemisches während dieser Zeit kaum größer als bei dem abgekürzten Verfahren.

Auch die Änderung des Titers bedingt keine nennenswerte Fehlerquelle. Wir haben Lösungen von Brom in absolutem Alkohol hergestellt, die annähernd $^1/_{10}$-normal oder schwächer waren, und deren Titer von Minute zu Minute festgestellt. In allen Fällen sank der Titer in den ersten 4—5 Minuten genau proportional der Zeit; dann traten Schwankungen auf. Da aber, wie bemerkt, keine Titration länger als $^1/_2$ Minute dauerte, darf der für die Rechnungen verwendete Mittelwert aus den un-

Digitized by Google

mittelbar vor und nach der Titration des Ketoenols ausgeführten Titerbestimmungen als hinreichend genau angesehen werden.

Tatsächlich stimmten die Ergebnisse der Doppeltitrationen, die mit jedem Präparat angestellt wurden, in der Regel selbst bei hohem Enolgehalt bis auf 1 Proz. überein; selten betrug die Abweichung 1,5—2 Proz., und nur in 1—2 Ausnahmefällen, bei denen es sich um reine oder annähernd reine Enole handelte, kamen Differenzen bis zu 4 Proz. vor. Ganz Ähnliches gilt aber auch für die von Meyer nach dem indirekten Verfahren erhaltenen Zahlen.

Daß die Bequemlichkeit bei der indirekten Methode größer ist, läßt sich nicht bestreiten. Ihre Sicherheit scheint uns aber noch nicht in genügendem Umfang erwiesen, wobei wir ganz davon absehen, daß der Prozeß, auf dem sie beruht, bis jetzt noch nicht in seinen Einzelheiten festgestellt ist. Wenn die Werte der indirekten Titration niedriger sind als die der direkten, so scheint uns die Annahme, daß dies auf eine nicht ganz völlige Reduktion des Bromierungsproduktes hindeutet, am nächsten zu liegen, da ja die Geschwindigkeit dieser Reaktion in hohem Maße von der Struktur des Enols abhängt. Es mag sein, daß dieser mögliche Fehler durch langausgedehnte Digestion des jodkaliumhaltigen Gemisches vermieden werden kann, doch fragt es sich dann wieder, ob bei diesem andauernden Erwärmen nicht durch irgendwelche Nebenreaktionen Jod verbraucht oder umgekehrt aus dem Jodkalium freigemacht werden kann.

Da wir keine planmäßigen Versuche in dieser Richtung angestellt haben, sind unsere Bedenken z. T. nur gefühlsmäßig und beruhen hauptsächlich auf den Beobachtungen an den Enolen mit verzweigter Kette. Aber sie haben uns doch bewogen, die zwar etwas unbequemere, aber unserer Meinung nach sicherere Methode der direkten Titration zu wählen. Sehr zu begrüßen wäre es, wenn Hr. Meyer die Berechtigung der

Digitized by Google

vorgebrachten Bedenken experimentell prüfen und seine Methode noch weiter vervollkommen wollte. Vor allem erwünscht wäre es, wenn das Verfahren, sei es das direkte oder das indirekte, völlig objektiv gestaltet werden könnte, da zur Zeit in der Wahl wechselnder Arbeitsbedingungen noch ein subjektives Moment liegt, durch das die Versuchsergebnisse bis zu einem gewissen Grade willkürlich beeinflußt werden können. Freilich ist es zweifelhaft, ob es eine solche ideale Ausführungsform der Methode gibt, die in allen Fällen anwendbar ist.

Zum Schluß möchten wir, einer Anregung von Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer folgend, noch darauf hinweisen, daß eine Verbesserung der *direkten* Titration vielleicht durch Ersatz des Äthylalkohols durch *Methylalkohol* erzielt werden könnte. Denn da methylalkoholische Bromlösungen weit beständiger sind als äthylalkoholische[1]), würden die Titerschwierigkeiten, die einen Haupteinwand gegen das direkte Verfahren bilden, auf ein sehr geringes Maß herabgemindert werden. Ob diese Änderung der Methode zulässig ist, wäre durch besondere Versuche festzustellen.

Titrimetrische und spektrometrische Analysen.

Da es zu den Aufgaben dieser Arbeit gehörte, „Normalwerte" der spezifischen Exaltationen bestimmter Gruppen von Enolen zu ermitteln, mußte eine Reihe von Keto-Enolen jeder Gruppe titrimetrisch und spektrometrisch untersucht werden. Aus den Titrationswerten konnte ohne weiteres der Enolgehalt berechnet werden; aus den optischen Messungen wurde er nach Analogien abgeleitet, wie dies in der früheren Mitteilung dargelegt worden ist. Alsdann berechnete man mit Hilfe des Wertes, der sich aus den direkten Titrationen ergeben hatte und als richtig angenommen wurde, die spektrochemischen

[1]) Vgl. Lobry de Bruyn, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 272 (1893).

Digitized by Google

Konstanten der 100 prozentigen Enole und konnte aus diesen Zahlen die gesuchten Normalwerte ableiten. Mit ihrer Hilfe wurde schließlich der Enolgehalt der untersuchten Verbindungen nochmals aus deren optischen Daten ermittelt.

Da Katalysatoren, namentlich Alkali, das Gleichgewicht der Keto-Enole leicht beeinflussen, wurden für die Titrationen nur Kolben aus Jenaer Glas benutzt, die vor jedem Versuch mit konz. Salzsäure ausgekocht und sorgfaltig getrocknet wurden. Daß man sich um möglichste Reinheit der Substanzen bemühte, ist selbstverständlich. Nach mannigfachen Vorversuchen gelang es in den allermeisten Fällen, vertrauenswürdige Präparate und Beobachtungswerte zu erhalten; kleine Unstimmigkeiten, die verblieben, sind zum Teil wohl darauf zurückzuführen, daß der Alterszustand der untersuchten Proben nicht immer vergleichbar war, doch mag in manchen Fällen auch der Reinheitsgrad der Substanzen nicht ganz der gewünschte gewesen sein.

I. Acylmalonsäureester.

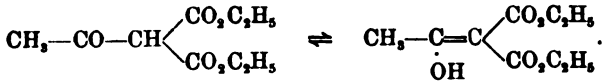
Die Darstellung völlig reiner Präparate dieser Verbindungen glückte erst nach mannigfachen Mißerfolgen; kleine Schwankungen in den Werten der einzelnen Konstanten konnten nicht völlig beseitigt werden, doch dürfen die zu den nachfolgenden Rechnungen benutzten Mittelwerte als zuverlässig angesehen werden.

Der Gleichgewichtszustand stellte sich bei diesen Substanzen im allgemeinen rasch ein, nur wenn die Bestimmungen unmittelbar nach der Destillation vorgenommen wurden, wurde in manchen Fällen, beispielsweise beim *Acetylmalonsäureester*, ein etwas niedrigerer Enolgehalt festgestellt, indessen waren die Unterschiede nicht bedeutend. Daß bei diesen Körpern die direkte und die indirekte Titration annähernd übereinstimmende Werte liefern, wurde schon bemerkt; wir haben uns daher mehrfach mit der indirekten Titration begnügt,

Digitized by Google

da wir sie zu Beginn unserer Arbeit, dem Beispiel K. H. Meyers folgend, noch bevorzugten.

Acetylmalonsäurediäthylester,



Titrationen ergaben für ein über das Kaliumsalz gereinigtes Präparat im Mittel 70 Proz. Enol, einen Wert, der ein wenig höher als die von K. H. Meyer[1]) gefundene Zahl 64 Proz. ist.

Die spektrochemische Untersuchung lieferte gegenüber den für reines Keton und reines Enol „theoretisch" berechneten Molrefraktionen und -dispersionen folgende „spezifischen" Exaltationen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - E_\alpha$
Für Keton	+0,93	+0,96	+42 %	+45 %
„ Enol	+0,43	+0,44	+27 %	+31 %

Die Zahlen fallen mit den früher gefundenen fast zusammen.

Die Grundlagen für die Berechnung des Enolgehaltes aus diesen Zahlen sind schon früher mitgeteilt worden, doch soll die Ableitung des leichteren Verständnisses halber hier nochmals gegeben werden, zumal sie auch für alle übrigen Acylmalonester gilt.

Es wird angenommen, daß die $E\Sigma$-Werte der *homogenen Enolform des Acetylmalonesters* sich zu denen des *Oxymethylenmalonsäuresters* ebenso verhalten, wie die spezifischen Exaltationen des *β-Äthoxycrotonsäureesters* zu denen des *Äthoxymethylenessigsäureesters*, da beide Paare von Verbindungen sich in ihrer Konstitution in gleicher Weise voneinander unterscheiden. Aus den bekannten $E\Sigma$-Werten jener drei Verbindungen ergeben sich dann für das Enol des Acetylmalonsäureesters als wahrscheinliche Werte der spezifischen Exaltationen die Zahlen

$$E\Sigma_\alpha = +1{,}06, \quad E\Sigma_D = +1{,}08,$$
$$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +38 \text{ Proz.}, \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +42 \text{ Proz.}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2855 (1912).

Digitized by Google

Mit Hilfe dieser Zahlen kann man aus den „theoretischen" Werten der Molrefraktion und -dispersion für das Enol berechnen, wie hoch in Wirklichkeit voraussichtlich das molekulare Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des reinen Enols sein wird. Vergleicht man einerseits die so gewonnenen Zahlen, andererseits die für die Molrefraktion- und -dispersion tatsächlich erhaltenen Werte mit den für das reine Keton „theoretisch" berechneten Zahlen, so ergibt sich aus dem Unterschied der Prozentgehalt an Enol, wie die folgenden Zahlenbeispiele ohne weiteres erkennen lassen.

Für die homologen Ester sind die Rechnungen unter der gleichen Voraussetzung durchgeführt.

Im Falle des Acetylmalonsäureesters führen die oben mitgeteilten Zahlen zu folgenden Werten:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	50,02	50,31	1,15	1,87
„ Keton	46,86	47,08	0,74	1,19
	+3,16	+3,23	+0,41	+0,68
Gefunden	+1,89	+1,94	+0,31	+0,54
% Enol	60	60	76	79

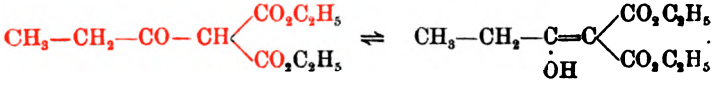
Das Mittel **69** Proz. deckt sich fast mit dem titrimetrisch gefundenen Wert.

Berechnet man umgekehrt aus dem gefundenen Enolgehalt die optischen Konstanten des reinen Enols, so erhält man, unter Zugrundelegung des titrimetrischen Wertes, folgende Zahlenreihen:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 70proz. Enol gegen Keton	+1,89	+1,94	+0,31	+0,54
EM „ 100proz. „ „ „	+2,70	+2,77	+0,44	+0,77
Theoretische Werte für Keton	46,86	47,08	0,74	+1,19
Wahre Werte für Enol	49,56	49,85	1,18	1,96
Theoretische Werte für Enol	47,88	48,13	0,83	1,32
EM für Enol	+1,68	+1,72	+0,35	+0,64
EΣ „ „	+0,83	+0,85	+42 %	+48 %

Digitized by Google

Propionylmalonsäurediäthylester,



Nach der Titration enthält die Substanz 43 Proz. Enol. Spektrochemisch wurden gefunden:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,68	+0,69	+25 %	+27 %
„ Enol	+0,17	+0,17	+13 %	+15 %

Daraus berechnet sich der Enolgehalt wie folgt:

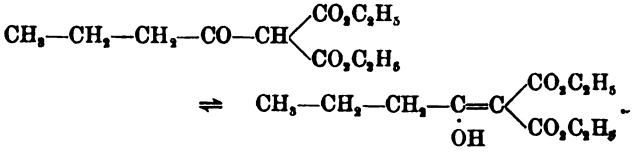
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	54,76	55,07	1,24	2,04
„ Keton	51,45	51,70	0,81	1,30
	+3,31	+3,37	+0,43	+0,74
Gefunden	+1,37	+1,39	+0,20	+0,35
% Enol	41	41	47	47

Der Mittelwert 44 Proz. stimmt wieder fast genau mit dem Ergebnis der Titrationen überein.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols aus dem Titrationswert:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 43 prozentiges Enol	+1,37	+1,39	+0,20	+0,35
EM „ 100 „ „	+3,11	+3,16	+0,45	+0,80
Theoretische Werte für Keton	51,45	51,70	0,81	1,30
Wahre Werte für Enol	54,56	54,86	1,26	2,10
Theoretische Werte für Enol	52,47	52,74	0,90	1,44
EM für Enol	+2,09	+2,12	+0,36	+0,66
$E\Sigma$ „ „	+0,97	+0,98	+40 %	+46 %

n-Butyrylmalonsäurediäthylester,



Titrimetrisch wurden 55 Proz. Enol gefunden

Digitized by Google

Die spektrochemischen Messungen ergaben:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,73	+0,76	+30 %	+30 %
„ Enol	+0,28	+0,30	+22 %	+21 %

Daraus berechnet sich der Enolgehalt wie folgt:

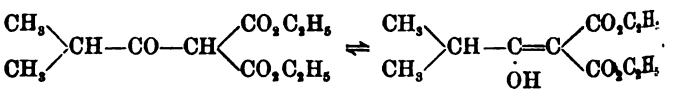
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	59,51	59,85	1,34	2,20
„ Keton	56,05	56,31	0,88	1,42
	+3,46	+3,54	+0,46	+0,78
Gefunden	+1,67	+1,75	+0,29	+0,46
% Enol	48	49	63	59

Der Mittelwert 55 Proz. fällt mit dem titrimetrischen zusammen.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols aus dem Titrationswert:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 55 prozentiges Enol	+1,65	+1,75	+0,28	+0,46
EM „ 100 „ „	+3,04	+3,18	+0,51	+0,84
Theoretische Werte für Keton	56,05	56,31	0,88	1,42
Wahre „ „ Enol	59,09	59,49	1,39	2,26
Theoretische „ „ „	57,07	57,36	0,97	1,55
EM für Enol	+2,02	+2,13	+0,42	+0,71
$E\Sigma$ „ „	+0,88	+0,93	+43 %	+46 %

i-Butyrylmalonsäurediäthylester,



Titrimetrisch ergab sich der Enolgehalt zu 47 Proz.

Aus den spektrochemischen Bestimmungen leiten sich folgende Werte ab:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,61	+0,66	+27 %	+28 %
„ Enol	+0,17	+0,20	+15 %	+17 %

Daraus berechnet sich der Enolgehalt wie folgt:

Digitized by Google

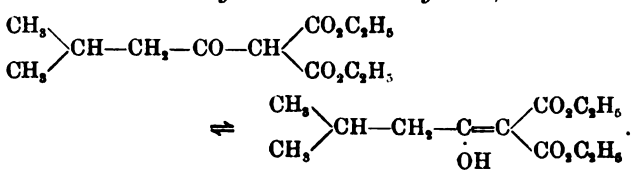
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	59,51	59,85	1,34	2,20
„ Keton	56,05	56,31	0,88	1,42
	+3,46	+3,54	+0,46	+0,78
Gefunden	+1,41	+1,52	+0,24	+0,40
% Enol	41	43	52	51

Der Mittelwert **47** Proz. deckt sich mit dem Ergebnis der Titration.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols aus dem Titrationswert:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 47 prozentiges Enol	+1,41	+1,52	+0,24	+0,40
EM „ 100 „ „	+3,00	+3,23	+0,51	+0,85
Theoretische Werte für Keton	56,05	56,31	0,88	1,42
Wahre „ „ Enol	59,05	59,54	1,39	2,27
Theoretische „ „ „	57,07	57,36	0,97	1,55
EM für Enol	+1,98	+2,18	+0,42	+0,72
EΣ „ „	+0,86	+0,95	+43 %	+46 %

i-Valerylmalonsäurediäthylester,



Titrimetrisch wurde der Enolgehalt zu **57** Proz. gefunden.

Aus den spektrochemischen Bestimmungen leiten sich folgende Werte ab:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,74	+0,77	+31 %	+32 %
„ Enol	+0,32	+0,34	+19 %	+21 %

Daraus berechnet sich der Enolgehalt wie folgt:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	64,26	64,62	1,44	2,37
„ Keton	60,65	60,94	0,95	1,53
	+3,61	+3,68	+0,49	+0,84
Gefunden	+1,81	+1,87	+0,29	+0,19
% Enol	50	51	59	58

Digitized by Google

Der Mittelwert 55 Proz. liegt dem titrimetrischen sehr nahe.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols aus dem Wert der Titration:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 57 prozentiges Enol	+1,76	+1,87	+0,31	+0,53
EM „ 100 „ „	+3,09	+3,28	+0,54	+0,93
Theoretische Werte für Keton	60,65	60,94	0,95	1,53
Wahre „ „ Enol	63,74	64,22	1,49	2,46
Theoretische „ „ „	61,67	61,98	1,04	1,67
EM für Enol	+2,07	+2,24	+0,45	+0,79
$E\Sigma$ „ „	+0,85	+0,92	+43 %	+47 %

Zum besseren Vergleich stellen wir hier die auf beiden Wegen gefundenen Werte für den Enolgehalt der einzelnen Acylmalonsäureester und ihre spezifischen Exaltationen nebeneinander.

	Enolgehalt		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma$
	titrimetrisch	spektrometrisch				
Acetylmalonester	70 %	69 %	+0,43	+0,44	+27 %	+31 %
Propionylmalonester	43	44	+0,17	+0,17	+13	+15
n-Butyrylmalonester	55	55	+0,28	+0,30	+22	+21
i-Butyrylmalonester	47	47	+0,17	+0,20	+15	+17
i-Valerylmalonester	57	55	+0,32	+0,34	+19	+21

Man sieht, wie sich das Schwanken des Enolgehaltes der Verbindungen ebenso in den titrimetrischen Werten, wie in den spektrochemischen Konstanten widerspiegelt, und beide Zahlenreihen parallel verlaufen. Die Tatsache, daß sich aus den Titrationen und den optischen Bestimmungen fast identische Werte für den Enolgehalt der einzelnen Substanzen ergeben, darf jedoch nicht überschätzt werden. Würde man den Berechnungen ausschließlich die Exaltationen des Brechungsvermögens zugrunde gelegt haben, so würde man für den Enolgehalt zum Teil nicht unerheblich niedrigere Werte erhalten haben als auf titrimetrischem Wege, und umgekehrt sind

Digitized by Google

die nur aus dem Zerstreuungsvermögen abgeleiteten Werte im allgemeinen entsprechend zu hoch. Das beweist, daß die Voraussetzung aller dieser Rechnungen nicht genau zutrifft, d. h. daß die mutmaßliche spezifische Exaltation der reinen Enole für die Refraktion etwas zu hoch, für die Dispersion aber etwas zu niedrig eingeschätzt worden ist. Es ist lediglich ein glücklicher Zufall, daß sich in diesem Fall beide Fehler in dem Maße ausgleichen, daß die Mittelwerte völlig der Wahrheit entsprechen.

Nachdem aber für einige Acylmalonester Enolgehalt und spektrochemische Konstanten mit Sicherheit bestimmt worden sind, läßt sich nunmehr allgemein das Gleichgewichtsverhältnis in derartigen Substanzen ebensogut auf optischem, wie auf titrimetrischem Wege ermitteln. Denn man kann jetzt für die reinen Enole dieser Körper „Normalwerte" der spezifischen Exaltationen feststellen und mit ihrer Hilfe in jedem Fall den vorhandenen Enolgehalt ohne weiteres berechnen.

Die Ableitung dieser Normalwerte ist im folgenden gegeben.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Acetylmalonester	+0,83	+0,85	+42 %	+48 %
Propionylmalonester	+0,97	+0,98	+40 %	+46 %
n-Butyrylmalonester	+0,88	+0,93	+43 %	+46 %
i-Butyrylmalonester	+0,86	+0,95	+43 %	+46 %
i-Valerylmalonester	+0,85	+0,92	+43 %	+47 %
Mittel	+0,88	+0,93	+42 %	+47 %

Diese Mittelwerte sind die gesuchten *Normalwerte*. Wie sich mit ihnen der Enolgehalt der einzelnen Verbindungen berechnen läßt, zeigen die folgenden Beispiele. Bemerkt sei dabei, daß die Werte „EM für 100 prozent. Enol gegen Enol" durch Multiplikation jener Normalwerte mit dem hundertsten Teil des jeweiligen Molekulargewichtes erhalten worden sind.

Digitized by Google

Acetylmalonester.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 100 proz. Enol gegen Enol	+1,78	+1,88	+0,35	+0,62
Theoret. Werte für 100 proz. Enol	47,88	48,13	0,83	1,32
Wahre „ „ 100 „ „	49,66	50,01	1,18	1,94
Theoret. Werte für Keton	46,86	47,08	0,74	1,19
EM für 100 proz. Enol geg. Keton	+2,80	+2,93	+0,44	+0,75
Gefunden EM gegen Keton	+1,89	+1,94	+0,31	+0.54
% Enol	67	66	70	72

Propionylmalonester.

EM für 100 proz. Enol gegen Enol	+1,90	+2,01	+0,38	+0,68
Theoret. Werte für 100 proz. „	52,47	52,74	0,90	1,44
Wahre „ „ 100 „ „	54,37	54,75	1,28	2,12
Theoret. Werte für Keton	51,45	51,70	0,81	1,30
EM für 100 proz. Enol geg. Keton	+2,92	+3,05	+0,47	+0,82
Gefunden EM gegen Keton	+1,37	+1,39	+0,20	+0,35
% Enol	47	46	43	43

n-Butyrylmalonester.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 100 proz. Enol gegen Enol	+2,03	+2,14	+0,41	+0,73
Theoret. Werte für 100 proz. „	57,07	57,36	0,97	1,55
Wahre „ „ 100 „ „	59,10	59,50	1,38	2,28
Theoret. Werte für Keton	56,05	56,31	0,88	1,42
EM für 100 proz. Enol geg. Keton	+3,05	+3,19	+0,50	+0,86
Gefunden EM gegen Keton	+1,67	+1,75	+0,29	+0,46
% Enol	55	55	58	53

i-Butyrylmalonester.

EM für 100 proz. Enol geg. Keton	+3,05	+3,19	+0,50	+0,86
Gefunden EM gegen Keton	+1,41	+1,52	+0,24	+0,40
% Enol	46	48	48	47

i-Valerylmalonester.

EM für 100 proz. Enol gegen Enol	+2,15	+2,27	+0,44	+0,78
Theoret. Werte für 100 proz. „	61,67	61,98	1,04	1,67
Wahre „ „ 100 „ „	63,82	64,25	1,48	2,45
Theoret. Werte für Keton	60,65	60,94	0,95	1,53
EM für 100 proz. Enol geg. Keton	+3,17	+3,31	+0,53	+0,92
Gefunden EM gegen Keton	+1,81	+1,87	+0,29	+0,49
% Enol	57	56	55	53

Digitized by Google

Bildet man die jeweiligen Mittelwerte und stellt sie mit den titrimetrischen Werten zusammen, so erhält man die folgenden Zahlenreihen, in die auch der Formyl- oder Oxymethylen-malonester (siehe unten) aufgenommen worden ist.

	Gefundener Enolgehalt		Dissoziationskonstante der eingeführten Säure
	titrimetrisch	spektrometrisch	
Formylmalonester . . .	ca. 100	ca. 100	$21{,}4 \times 10^{-5}$
Acetylmalonester . . .	70	69	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Propionylmalonester . .	43	44[1])	$1{,}3 \times 10^{-5}$
n-Butyrylmalonester . .	54	55	$1{,}5 \times 10^{-5}$
i-Butyrylmalonester . .	46	47	$1{,}4 \times 10^{-5}$
i-Valerylmalonester . .	57	55	$1{,}6 \times 10^{-5}$

Die nahe Übereinstimmung der paarweise zusammengehörigen Zahlen ist hier *kein Zufall*, sondern ein Beweis für die Zuverlässigkeit der angewandten Bestimmungsmethoden; man darf annehmen, bei beliebigen anderen Vertretern dieser Körpergruppe der gleichen oder ähnlichen Übereinstimmung wieder zu begegnen. Zu beachten ist auch, daß jetzt der Unterschied zwischen den aus der Refraktion und aus der Dispersion berechneten Prozentzahlen auf ein bescheidenes Maß zurückgegangen ist.

Von rein *chemischem* Standpunkt aus bietet ein Vergleich der einzelnen Prozentzahlen Interesse. Das anscheinend willkürliche Schwanken des Enolgehaltes in dieser homologen Reihe wird sofort verständlich, wenn man zum Vergleich die *Dissoziationskonstanten* der Säuren betrachtet, deren Reste in das Molekül des Malonesters eingeführt wurden. Den klassischen Arbeiten Claisens über das Tautomerieproblem verdanken wir bekanntlich neben so vielem anderen auch die Erkenntnis, daß die Neigung zur Enolisierung wächst mit der Acidität der

[1]) Dieser Mittelwert ergibt sich, wenn man nicht mit den oben gegebenen abgerundeten, sondern mit den genauen Werten rechnet.

Digitized by Google

Radikale, die mit einer Methylen- oder Methenylgruppe verbunden sind.[1]) Bestätigt wurde dieser Satz durch die Untersuchungen von Brühl[2]) und neuerdings von K. H. Meyer[3]), der auch bereits die Dissoziationskonstanten zum Vergleich heranzog. Die homologen Acylmalonester liefern ein weiteres hübsches Beispiel für den nahen Zusammenhang zwischen Acidität und enolisierender Wirkung. Namentlich das charakteristische Minimum, das die *Propionsäure* zwischen Essigsäure und n-Buttersäure bildet, ist bemerkenswert.

Es wäre erwünscht gewesen, auch einige Acylmalonester mit Resten *hochmolekularer* Säuren untersuchen zu können, aber die Darstellung des *Lauryl-* und des *Palmityl*malonesters glückte nicht, und so wurde vorläufig auf die weitere Ausdehnung dieser Versuchsreihe verzichtet.

II. Oxymethylenverbindungen.

Über das spektrochemische Verhalten dieser Verbindungen ist schon früher[4]) einiges mitgeteilt worden: auch ist dabei auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden, die in der Leichtveränderlichkeit mancher dieser Substanzen liegt. Wir haben die früheren Versuche z. T. nachgeprüft, im besonderen aber durch titrimetrische Bestimmungen ergänzt.

Oxymethylenmalonsäurediäthylester, $CH(OH)=C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$.

Es ist uns nicht gelungen, ein Präparat dieser Verbindung von zweifelloser Reinheit zu gewinnen; die Titrationen lieferten Werte für den Enolgehalt, die zwischen 90 und 99 Proz. schwankten; der Mittelwert ist 94 Proz.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1763 (1892); diese Annalen 277, 206 (1893).

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 220 (1894).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2849 (1912).

[4]) Diese Annalen 415, 175 ff. (1918).

Digitized by Google

Aus den früheren spektrochemischen Bestimmungen hatten sich für die Oxymethylenformel folgende spezifischen Exaltationen ergeben:

$E\Sigma_\alpha = +0{,}96$, $E\Sigma_D = +0{,}98$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +37\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +41\,\%$.

Diese Zahlen fallen ungefähr mit den Normalwerten für die reinen Enolformen der Acylmalonester zusammen, beweisen also gleichfalls, daß die Substanz annähernd **100** prozentiges Enol ist.

Nimmt man den oben gegebenen Mittelwert als richtig an und berechnet mit ihm die spektrochemischen Konstanten des reinen Oxymethylenderivates, so ergibt sich folgendes:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 94% Enol gegen Aldehyd	+2,82	+2,89	+0,37	+0,64
EM „ 100 „ „ „ „	+3,00	+3,07	+0,39	+0,68
Theoretische Werte für „	42,26	42,46	0,67	1,06
Wahre „ „ „	45,26	45,53	1,06	1,74
Theoretische „ „ Enol	43,28	43,51	0,76	1,21
EM für Enol	+1,98	+2,02	+0,30	+0,53
$E\Sigma$ „ „	+1,05	+1,07	+39%	+44%

Oxymethylendiäthylketon, $CH_3.CH_2.CO.C(CH_3):CH.OH$.

Die Titrationen ergaben, daß dieser Körper in festem Zustand, wie zu erwarten war, reines *Enol* ist, während im flüssigen Zustand bei 50° der Enolgehalt mit der Zeit rasch sinkt.

Die spektrochemischen Messungen hatten seinerzeit[1]) folgende $E\Sigma$-Werte geliefert:

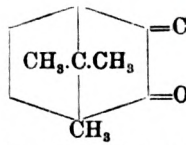
	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - E_\alpha$
Für Ketoaldehyd	+1,95	+2,03	+94%	+96%
„ Enol	+1,04	+1,12	+66 „	+68 „

Über die Bedeutung dieser Zahlen läßt sich nicht mit Sicherheit urteilen. Da die Erhöhungen der Refraktion ungefähr übereinstimmen mit den entsprechenden Werten beim Oxymethylenmalonester und bei Oxymethylenderivaten cyclischer Ketone (siehe unten),

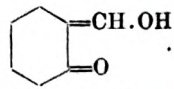
[1]) a. a. O. S. 213.

Digitized by Google

könnte man annehmen, daß die Substanz während der Messungen, obwohl diese bei annähernd 50° ausgeführt wurden, als reines Enol vorlag. Dafür spricht auch die Tatsache, daß sich während der Beobachtungen die Spektrallinien nicht im Gesichtsfelde des Apparates verschoben, was hätte eintreten müssen, wenn eine Umlagerung in die Aldoform mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gegangen wäre. Dagegen zeigten Titrationen nur einen Gehalt von 89 Proz. bzw. 76 Proz. Enol an, als Substanzproben 1 bzw. 5 Minuten im Schmelzfluß erhalten worden waren. Ob etwa in diesem Fall das Glas des benutzten Kolbens katalytisch beschleunigend gewirkt hat, müssen wir dahingestellt sein lassen, da wir uns wegen anderer Aufgaben mit der Aufklärung dieses Widerspruches vorläufig nicht befaßt haben.

Oxymethylencampher, 

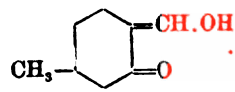
Nach den Titrationen ist der Körper reines Enol. Von einer spektrochemischen Untersuchung dieser, bei 76° schmelzenden Substanz haben wir abgesehen.

1-Oxymethylen-cyclohexanon-2, 

Obwohl die Verbindung flüssig ist, erwies sie sich doch bei den Titrationen als *reines Oxymethylenderivat* Die aus den spektrochemischen Messungen abgeleiteten Werte

$$E\Sigma_\alpha = +1{,}11\,, \quad E\Sigma_D = 1{,}21\,, \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +97\,\%$$

geben also die spezifischen Exaltationen der homogenen Enolform wieder.

1-Oxymethylen-4-methylcyclohexanon-2, 

Für diesen Körper ergaben die Titrationen einen Gehalt von nur 91 Proz. Enol. Entsprechend waren

Digitized by Google

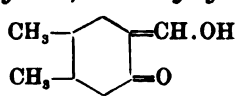
auch die EΣ-Werte etwas niedriger, nämlich auf Enol berechnet

$E\Sigma_\alpha = +0{,}90$, $E\Sigma_D = +1{,}06$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +90\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +101\,\%$.

Berechnet man aus diesen Zahlen die Werte für das reine Enol, so findet man:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 91 proz. Enol gegen Aldehyd	+2,32	+2,49	+0,69	+1,24
EM „ 100 „ „ „ „	+2,55	+2,73	+0,75	+1,36
Theoretische Werte für „	36,79	36,97	0,59	0,96
Wahre „ „ Enol	39,34	39,70	1,34	2,32
Theoretische „ „ „	37,81	38,01	0,68	1,09
EM für Enol	+1,53	+1,69	+0,66	+1,23
EΣ „ „	+1,09	+1,21	+97 %	+113 %

1-Oxymethylen-4,5-dimethylcyclohexanon-2,



Auch diese Verbindung ist den Titrationen zufolge kein einheitliches Oxymethylenderivat, sondern enthält nur etwa 89 Proz. Enol.

Für die spezifischen Exaltationen ergaben sich die Werte:

$E\Sigma_\alpha = +0{,}91$, $E\Sigma_\gamma = +0{,}99$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +80\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +89\,\%$.

Daraus berechnet sich für reines Enol:

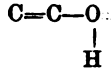
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 89 proz. Enol gegen Aldehyd	+2,42	+2,57	+0,67	+1,21
EM „ 100 „ „ „ „	+2,72	+2,89	+0,76	+1,36
Theoretische Werte für „	41,39	41,58	0,67	1,07
Wahre „ „ Enol	44,11	44,47	1,43	2,43
Theoretische „ „ „	42,41	42,63	0,74	1,21
EM für Enol	+1,70	+1,84	+0,69	+1,22
EΣ „ „	+1,10	+1,19	+93 %	+101 %

Nimmt man das Mittel aus den für die reinen Enolformen des Oxymethylencyclohexanons und seiner beiden Methylderivate berechneten EΣ-Werte, so erhält man als Normalwerte für die spezifischen Exaltationen derartiger Verbindungen folgende Zahlen:

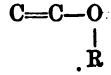
$E\Sigma_\alpha = +1{,}10$, $E\Sigma_D = +1{,}20$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +96\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +107\,\%$.

Digitized by Google

Diese Werte stimmen hinsichtlich der Refraktion mit den Beobachtungen an den beiden acyclischen Oxymethylenverbindungen befriedigend überein und passen auch zu den oben für die Acylmalonester abgeleiteten Werten, denn daß Verbindungen mit der Atomgruppierung

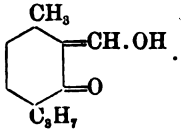


etwas stärkere Exaltationen besitzen als solche mit dem gestörten System



ist ohne weiteres zu verstehen, wenn auch diese Beziehung keineswegs in allen Fällen vorhanden ist. Die erheblich größeren Überschüsse im Zerstreuungsvermögen der Cyclohexanonderivate wird man, wie schon früher bemerkt wurde, auf Rechnung der semicyclischen Doppelbindung in den Molekülen dieser Substanzen setzen dürfen.

Indessen bringen diese Verschiedenheiten, auch wenn man ihren Einfluß einigermaßen im voraus veranschlagen kann, doch eine gewisse Unsicherheit in die Ermittelung des Enolgehaltes auf optischem Wege hinein. In den bisher angeführten Beispielen kommt man allerdings durch Titration wie durch Spektrochemie zu wesentlich gleichen Ergebnissen, doch ist dies nicht immer der Fall, wie wir beim

Oxymethylenmenthon, 

erfahren haben.

Nach den Titrationen ist der Körper als ganz oder fast *einheitliche Oxymethylenverbindung* anzusehen, denn es wurden etwa **97** Proz. Enol festgestellt. Seine spezifischen Exaltationen:

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}81\,, \quad E\Sigma_D = +0{,}87\,, \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +71\,\%$$

Digitized by Google

lassen dagegen im Vergleich mit den ähnlich gebauten Substanzen auf einen Enolgehalt von etwa nur 80 Proz. schließen.

Die Annahme liegt nahe, daß die Zusammendrängung der Substituenten im Molekül, namentlich die Einschachtelung der Oxymethylengruppe zwischen Carbonyl und Methyl die Exaltationen herabdrückt, daß also bei gleichem Enolgehalt die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei dieser Substanz geringer sind als bei ihren Analogen. Das vermehrt aber die Unsicherheit der spektrochemischen Methode bei ihrer Anwendung auf derartige Körper.

Aber auch die Ergebnisse der Titrationen sind bei dieser Körpergruppe z. T. etwas eigenartig, so daß sie nicht den Eindruck selbstverständlicher Richtigkeit machen. Denn es ist zunächst nicht zu ersehen, warum das *Oxymethylencyclohexanon* und das *Menthon reine Enole,* die *beiden Methylderivate* der ersten Verbindung aber *Gemische von etwa 90 Proz. Enol und 10 Proz. Aldehyd* sein sollen, obwohl alle diese Substanzen Flüssigkeiten sind, und ihre Konstitution eine derartige Gruppierung nicht erwarten läßt.

Hier sind also noch weitere Versuche nötig.

III. Gruppe des Acetylacetons.

Das *Acetylaceton* sowie sein *Methyl-* und *Äthylderivat* sind bereits früher ziemlich eingehend optisch untersucht worden, doch war es erwünscht, titrimetrische und spektrometrische Bestimmungen jeweils an denselben Präparaten ausführen zu können, um den Vergleich beider Methoden möglichst einwandfrei zu gestalten. Kontrollbestimmungen waren auch deswegen angezeigt, weil die Reindarstellung der Homologen des Acetylacetons besondere Schwierigkeiten bietet, und schon kleine Verunreinigungen die Beobachtungen stark beeinflussen. Es hat vieler Vorversuche, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, bedurft, um schließlich

Digitized by Google

Bestimmungsreihen zu erhalten, die als zuverlässig angesehen werden dürfen, doch wagen wir nicht, zu behaupten, daß alle Werte völlig fehlerfrei sind; kleine Unregelmäßigkeiten, die bestehen geblieben sind, deuten vielleicht auf das Gegenteil hin.

Es ist früher gezeigt worden, daß man aus den spektrochemischen Daten des Acetylacetons wesentlich verschiedene Werte für dessen Enolgehalt berechnen kann, je nachdem man den Körper mit seinen O-Äthern oder mit entsprechend gebauten Carbonsäureestern optisch vergleicht. Die Mittelwerte der nach beiden Rechnungsarten gefundenen Zahlen stimmten ziemlich mit den titrimetrischen Werten überein.

Um an einem Beispiel den Grad von Unsicherheit klar zu legen, der der spektrochemischen Analyse von Keto-Enol-Gemischen anhaften kann, wenn es sich um Körpergruppen handelt, von denen noch keine optischen Konstanten für irgendeinen Vertreter mit genau bekanntem Enolgehalt vorliegen, wollen wir hier von jenem Ausgleichverfahren absehen und die Rechnungen nur einseitig unter der Annahme durchführen, daß zwischen dem *Acetyl-* bzw. *Propionylaceton* und ihren *O-Äthern* das früher als wahrscheinlich bezeichnete Verhältnis hinsichtlich ihrer $E\Sigma$-Werte besteht. Für das *Methyl-*, *Äthyl-* und *Propylacetylaceton* sind, wie früher, als optische Analoga die Äther des *β-Oxyacryl-* und *β-Oxycrotonsäureesters*, sowie das *Oxymethylendiäthylketon* benutzt worden. Zum Verständnis der folgenden Berechnungen sei auf die Ausführungen in der früheren Arbeit[1]) verwiesen.

Acetylaceton,

$$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 \gtrless CH_3—C(OH)=CH—CO—CH_3$$

Aus den Titrationen ergab sich im Mittel der Enol-

[1]) a. a. O., S. 187ff.

Digitized by Google

gehalt zu 82 Proz; K. H. Meyer[1]) nahm ihn auf Grund seiner Beobachtungen zu 76 Proz. an.

Die EΣ-Werte des neuen Präparates waren so gut wie identisch mit denen des früher untersuchten.

	EΣ_α	EΣ_D	E$\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	E$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+2,21	+2,32	+121 %	+130 %
„ Ketoenol	+1,19	+1,27	+ 82 „	+ 90 „

Daraus berechnet sich nach dem früher an erster Stelle benutzten Verfahren der Enolgehalt wie folgt:

	EΣ_α	EΣ_D	E$\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	E$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Reines Ketoenol	27,49	27,74	0,94	1,56
„ Keton	25,18	25,31	0,42	0,67
	+2,31	+2,43	+0,52	+0,89
Gefunden	+2,21	+2,32	+0,51	+0,87
% Enol	96	95	98	96

Der Mittelwert 97 Proz. ist beträchtlich höher als der Titrationswert.

Nimmt man letzteren als richtig an, so gestaltet sich die Berechnung der EΣ-Werte für das reine Ketoenol folgendermaßen:

	M_α	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 82 proz. Ketoenol	+2,21	+2,32	+0,51	+0,87
EM „ 100 „ „	+2,70	+2,83	+0,62	+1,06
Theoretische Werte für Diketon	25,18	25,31	0,42	0,67
Wahre Werte für Ketoenol	27,88	28,14	1,04	1,73
Theoretische Werte für Ketoenol	26,20	26,36	0,51	0,81
EM für Ketoenol	+1,68	+1,78	+0,53	+0,92
EΣ „ „	+1,68	+1,78	+104 %	+114 %

Propionylaceton,

$$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-CH_3 \gtrless CH_3-C(OH)=CH-CO-CH_2-CH_3.$$[2])

Bei dieser, bisher noch nicht näher untersuchten Substanz wurde durch Titration ein Gehalt von 76 Proz. Enol festgestellt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2857 (1912).

[2]) Daß vermutlich ein Teil der Substanz nach der anderen Richtung hin enolisiert ist, kann unberücksichtigt bleiben.

Digitized by Google

Die spezifischen Exaltationen des Präparates waren:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
Für Diketon	+1,76	+1,85	+100 %	+110 %
„ Ketoenol	+0,87	+0,93	+ 69 „	+ 78 „

Da der Körper dem Acetylaceton analog gebaut ist, können auch für ihn zur Berechnung des Enolgehaltes die früher abgeleiteten Werte

$E\Sigma_\alpha = +1{,}29$, $E\Sigma_D = +1{,}38$, $E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha = +85\,\%$, $E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha = +93\,\%$

dienen.

Dann erhält man:

	M_α	M_D	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
Reines Ketoneol	32,27	32,55	1,07	1,78
„ Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
	+2,49	+2,62	+0,58	+1,00
Gefunden	+2,01	+2,11	+0,49	+0,86
% Ketoenol	81	81	84	86

Der Mittelwert **83** Proz. weicht nicht allzu sehr von dem Ergebnis der Titration ab.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols aus dem Wert der Titration:

	M_α	M_D	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
EM für 76 proz. Ketoenol	+2,01	+2,11	+0,49	+0,86
EM „ 100 „ „	+2,64	+2,78	+0,64	+1,13
Theoretische Werte für Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
Wahre „ „ Ketoenol	32,42	32,71	1,13	1,91
Theoretische „ „ „	30,80	30,98	0,58	0,92
EM für Ketoenol	+1,62	+1,73	+0,55	+0,99
$E\Sigma$ „ „	+1,42	+1,52	+95 %	+108 %

Methylacetylaceton,

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CO-CH_3 \gtrless CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CO-CH_3$$

Von dieser Substanz konnte trotz sorgfältigster Reinigung über das Kaliumsalz kein Präparat von scharfem Siedepunkt erhalten werden. Um den Grund festzustellen, untersuchte man ein Präparat, das unter 13 mm Druck bei 60—66° siedete, genauer.

Zunächst wurden von der ganzen Probe die Kon-

Digitized by Google

stanten bestimmt; dann teilte man bei erneuter Destillation das Produkt in zwei Fraktionen, die einmal sofort und nach 2 Tagen noch einmal titriert und optisch untersucht wurden. Die Titrationen ergaben für die Gesamtprobe einen Enolgehalt von 34 Proz., während die niedrigere Fraktion (I) 39 Proz., die höhere (II) 27 Proz. Enol enthielt. Auch die $E\Sigma$-Werte zeigten deutlich, daß bei der Destillation eine Zerlegung des Gemisches in seine Bestandteile begonnen hatte.

		$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Ber. für Diketon	Frakt. I	+0,97	+1,02	+51 %	+60 %
	„ II	+0,78	+0,82	+45 „	+50 „

Nach 2 Tagen wurden titrimetrisch in der niederen Fraktion 32 Proz., in der höheren 31 Proz. festgestellt, und entsprechend hatten auch die Exaltationen der Refraktion fast die gleichen mittleren Werte angenommen, während allerdings die Dispersionswerte die Wiederherstellung des ursprünglichen Gleichgewichtszustandes nur bei der höheren Fraktion erkennen ließen.

		$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Ber. für Diketon	Frakt. I	+0,88	+0,92	+53 %	+62 %
	„ II	+0,86	+0,89	+49 „	+57 „

Ähnliche Erscheinungen wurden beim Äthyl- und Propylacetylaceton nicht beobachtet.

Als Mittel aus allen Titrationen ergab sich der Enolgehalt zu **33** Proz., was gut mit K. H. Meyers[1]) Wert 31 Proz. übereinstimmt.

Die zuverlässigsten $E\Sigma$-Werte sind

$$E\Sigma_a = +0{,}88, \quad E\Sigma_D = +0{,}92, \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_a = +49\,\%,$$
$$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +58\,\%.$$

Daraus berechnet sich:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Reines Ketoenol	32,11	32,37	0,96	1,55
„ Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
	+2,33	+2,44	+0,47	+0,77
Gefunden	+1,00	+1,05	+0,24	+0,45
% Ketoenol	43	43	51	58

[1]) a. a. O. S. 2859.

Digitized by Google

Das Mittel 49 Proz. weicht von dem Titrationsmittel ähnlich ab, wie es bei der Stammsubstanz der Fall war.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols aus dem Wert der Titration:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
EM für 33 proz. Ketoenol	+1,00	+1,05	+0,24	+0,45
EM „ 100 „ „	+3,03	+3,18	+0,73	+1,36
Theoretische Werte für Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
Wahre „ „ Ketoenol	32,81	33,11	1,22	2,14
Theoretische „ „ „	30,80	30.98	0,58	0,92
EM für Ketoenol	+2,01	+2,13	+0,64	+1,22
$E\Sigma$ „ „	+1,76	+1,87	+110 %	+133 %

Äthylacetylaceton,

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_3 \gtrless CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}-CO-CH_3$$

Titrimetrisch wurden 31 Proz. Ketoenol gefunden.

Als $E\Sigma$-Werte ergaben sich aus den optischen Bestimmungen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,68	+0,71	+39 %	+43 %
„ Ketoenol	−0,09	−0,07	+23 „	+26 „

Die Zahlen sind etwas höher als die früher gefundenen, lassen aber wieder ohne weiteres erkennen, daß ein Keto-Enol-Gemisch mit mäßigem Enolgehalt vorliegt.

Die genauere Berechnung ergibt:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Ketoenol	36,87	37,15	1,07	1,74
„ Diketon	34,38	34,55	0,56	0,90
	+2,49	+2,60	+0,51	+0,84
Gefunden	+0,87	+0,91	+0,22	+0,39
% Ketoenol	35	35	43	46

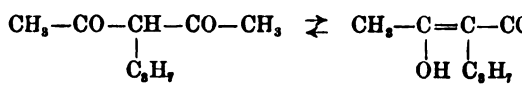
Das Mittel 40 Proz. ist auch hier wieder beträchtlich höher als der titrimetrische Wert.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols aus dem Wert der Titration:

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 31 proz. Ketoenol	+0,87	+0,91	+0,22	+0,39
EM „ 100 „ „	+2,81	+2,94	+0,71	+1,26
Theoretische Werte für Diketon	34,38	34,55	0,56	0,90
Wahre „ „ Ketoenol	37,19	37,49	1,27	2,16
Theoretische „ „ „	35,40	35,59	0,65	1,04
EM für Ketoenol	+1,79	+1,90	+0,62	+1,12
EΣ „ „	+1,40	+1,48	+94 %	+108 %

Propylacetylaceton,



Dieser Körper ist früher noch nicht näher untersucht worden.

Die Titrationen ergaben, genau wie bei der Äthylverbindung, einen Enolgehalt von 31 Proz.

Auch die spezifischen Exaltationen der Verbindung stimmen mit denen des Äthylderivates fast überein.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,65	+0,75	+46 %	+47 %
„ Ketoenol	−0,06	+0,02	+28 %	+29 %

Daraus berechnet sich der Enolgehalt wie folgt:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Ketoenol	41,63	41,95	1,20	1,93
„ Diketon	38,98	39,17	0,63	1,01
	+2,65	+2,78	+0,57	+0,92
Gefunden	+0,93	+1,03	+0,29	+0,47
% Ketoenol	35	37	51	51

Der Mittelwert 43 Proz. entspricht ungefähr dem für den Äthyläther des Acetylacetons gefundenen Enolgehalt und weicht in gleicher Weise vom titrimetrischen Wert ab wie dieser.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols aus dem Wert der Titration:

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 31prozentiges Ketoenol	+0,93	+1,03	+0,29	+0,47
EM „ 100 „ „	+2,88	+3,19	+0,90	+1,46
Theoretische Werte für Diketon	38,98	39,17	0,63	1,01
Wahre Werte für Ketoenol	41,86	42,36	1,53	2,47
Theoretische Werte für Ketoenol	39,99	40,21	0,72	1,15
EM für Ketoenol	+1,87	+2,15	+0,81	+1,32
$E\Sigma$ „ „	+1,32	+1,51	+113%	+115%

Im folgenden sind die Werte für den Enolgehalt und die spezifischen Exaltationen der fünf Verbindungen nochmals zusammengestellt.

	Enolgehalt titrim.	Enolgehalt spektrom.	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Acetylaceton . . .	82 %	97 %	+2,21	+2,32	+121 %	+130 %
Propionylaceton . . .	76 %	83 %	+1,76	+1,85	+100 %	+110 %
Methylacetylaceton . .	33 %	49 %	+0,88	+0,92	+49 %	+58 %
Äthylacetylaceton . .	31 %	40 %	+0,68	+0,71	+39 %	+43 %
Propylacetylaceton . .	31 %	43 %	+0,65	+0,73	+46 %	+47 %

Während bei den Acylmalonsäureestern die titrimetrisch und spektrometrisch gefundenen Werte für den Enolgehalt der einzelnen Verbindungen fast übereinstimmten, sind hier die letzteren durchgehend höher, im Mittel um 12 Proz. Das beweist, daß die Voraussetzungen, auf die sich die Berechnung dieser Werte gründete, nicht völlig zutreffend waren, oder mit anderen Worten, daß es auf Grund der damals bekannten spektrochemischen Verhältnisse nicht möglich war, die Beziehungen zwischen den spezifischen Exaltationen der miteinander verglichenen Körpergruppen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ sicher vorauszusagen.

Immerhin stehen die beiden Zahlenreihen nicht im Widerspruch miteinander, sondern sind sich ähnlich, namentlich auch in bezug auf das Verhältnis der einzelnen Glieder untereinander. Bedenkt man, daß Brühl[1]) seiner-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 189 (1892).

Digitized by Google

zeit aus dem spektrochemischen Verhalten des *Acetylacetons* schloß, daß es ein *Dienol* sei und das *Methylacetylaceton*[1]) für ein *reines Ketoenol* ansah, so erkennt man den Fortschritt, den die Spektrochemie inzwischen gemacht hat.

Noch befriedigender gestaltet sich die Sachlage für die spektrochemische Methode, wenn man aus dem jetzt vorliegenden Material *Normalwerte für die spezifischen Exaltationen der Enolformen* von Körpern, die zur Gruppe des Acetylacetons gehören, ableitet und diese in jedem Fall zur Ermittelung des Enolgehaltes benutzt. Man erhält, wie oben, diese Normalwerte, indem man die Mittelwerte aus den für die reinen Enole der untersuchten Körper berechneten spezifischen Exaltationen bildet.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Acetylaceton . . .	+1,68	+1,78	+104 %	+114 %
Propionylaceton . .	+1,42	+1,52	+95 %	+108 %
Methylacetylaceton .	+1,76	+1,87	+110 %	+133 %
Äthylacetylaceton .	+1,40	+1,48	+94 %	+108 %
Propylacetylaceton .	+1,32	+1,51	+113 %	+115 %
Mittel	+1,51	+1,63	+103 %	+116 %

Ob die Schwankungen innerhalb der einzelnen Zahlenreihen, namentlich der Dispersionswerte, etwa mit der Beschaffenheit mancher Präparate zusammenhängt, muß dahingestellt bleiben. Daß die erhaltenen Normalwerte trotzdem in befriedigender Weise die Berechnung des Enolgehaltes dieser Substanzen gestatten, zeigen die folgenden Rechnungen, und besonders der am Schluß beigefügte Vergleich mit den titrimetrischen Werten.

Acetylaceton.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 100proz. Ketoenol gegen Ketoenol	+1,51	+1,63	+0,58	+0,94
Theoretische Werte für 100proz. Ketoenol	26,20	26,36	0,51	0,81
Wahre Werte für 100proz. Ketoenol	27,71	27,99	1,04	1,75
Theoretische Werte für Diketon	25,18	25,31	0,42	0,67
EM für 100proz. Ketoenol gegen Diketon	+2,53	+2,68	+0,62	+1,08
Gefunden	+2,21	+2,32	+0,51	+0,87
% Ketoenol	87	87	82	81

[1]) a. a. O., S. 193.

Digitized by Google

Propionylaceton.

EM für 100 proz. Ketoenol gegen Ketoenol	+1,72	+1,86	+0,60	+1,07
Theoretische Werte für 100 proz. Ketoenol	30,80	30,98	0,58	0,92
Wahre Werte für 100 proz. Ketoenol	32,52	32,84	1,18	1,99
Theoretische Werte für Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
EM für 100 proz. Ketoenol gegen Diketon	+2,74	+2,91	+0,69	+1,21
Gefunden	+2,01	+2,11	+0,49	+0,86
% Ketoenol	73	73	71	71

Methylacetylaceton.

EM für 100 proz. Ketoenol gegen Diketon	+2,74	+2,91	+0,69	+1,21
Gefunden	+1,00	+1,05	+0,24	+0,45
% Ketoenol	37	36	35	37

Äthylacetylaceton.

EM für 100 proz. Ketoenol gegen Ketoenol	+1,93	+2,09	+0,67	+1,21
Theoretische Werte für 100 proz. Ketoenol	35,40	35,59	0,65	1,04
Wahre Werte für 100 proz. Ketoenol	37,33	37,68	1,32	2,25
Theoretische Werte für Diketon	34,38	34,55	0,56	0,90
EM für 100 proz. Ketoenol gegen Diketon	+2,95	+3,13	+0,76	+1,35
Gefunden	+0,87	+0,91	+0,22	+0,39
% Ketoenol	29	29	29	29

Propylacetylaceton.

EM für 100 proz. Ketoenol gegen Ketoenol	+2,15	+2,32	+0,74	+1,34
Theoretische Werte für 100 proz. Ketoenol	39,99	40,21	0,72	1,15
Wahre Werte für 100 proz. Ketoenol	42,14	42,53	1,46	2,49
Theoretische Werte für Diketon	38,98	39,17	0,63	1,01
EM für 100 proz. Ketoenol gegen Diketon	+3,16	+3,36	+0,83	+1,48
Gefunden	+0,93	+1,03	+0,29	+0,47
% Ketoenol	29	31	35	32

	Enolgehalt	
	titrimetr.	spektrometr.
Acetylaceton . . .	82	84
Propionylaceton . .	76	72
Methylacetylaceton .	33	36
Äthylacetylaceton .	31	29
Propylacetylaceton .	31	32

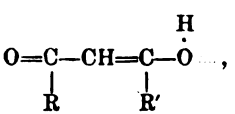
Digitized by Google

Auf beiden Wegen kommt man nunmehr zu annähernd gleichen Zahlenwerten, womit die Brauchbarkeit der spektrochemischen Methode auch für die Untersuchung dieser Körperklasse erwiesen ist.

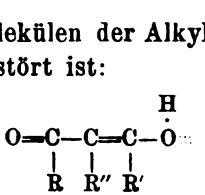
Im übrigen sei noch folgendes bemerkt:

Der starke Rückgang des Enolisierungsbestrebens durch den Eintritt eines Alkyls in die Gruppe $-CO-CH_2-CO-$ ist eine bekannte Erscheinung, die durch Beispiele aus verschiedenen Körpergruppen belegt ist. Nach den Titrationen der homologen Alkylacetylacetone spielt dabei die Größe des Alkyls keine Rolle, während die spektrochemischen Werte bei den Homologen etwas schwanken. Welche Zahlenreihe mehr der Wirklichkeit entspricht, läßt sich auf Grund dieser wenigen Versuche nicht entscheiden; dieser Punkt könnte nur durch systematische Untersuchungen größeren Umfanges aufgeklärt werden. Daß das *Propionylaceton* etwas weniger enolisiert ist als das *Acetylaceton*, wird mit der doppelten Enolisierungsmöglichkeit dieses Körpers zusammenhängen, wobei das Radikal Propionyl entsprechend der bei den Acylmalonestern gemachten Feststellung die Umlagerung in die Enolform weniger begünstigt als Acetyl.

Vom *spektrochemischen* Standpunkt aus ist das *Verhältnis der $E\Sigma$-Werte der einzelnen Verbindungen* zueinander bewerkenswert. Die Moleküle des *Acetyl-* und *Propionylacetons* enthalten das zweifach gestörte konjugierte System



wogegen in den Molekülen der Alkylderivate diese Konjugation *dreifach* gestört ist:



Man sollte also erwarten, daß bei gleichem Enolgehalt

Digitized by Google

die alkylierten Verbindungen geringere spezifische Exaltationen aufweisen als die Stammkörper. Dies ist aber, wie die oben gegebene kleine Zusammenstellung zeigt, nicht der Fall, denn die für die einheitlichen Enolformen dieser Verbindungen berechneten $E\Sigma$-Werte schwanken alle um dieselben Mittelwerte, ohne daß sich jener Unterschied in der Struktur bemerkbar macht.

Schon früher[1]) ist auf ähnliche Beobachtungen hingewiesen worden. Es darf daher nunmehr als eine Tatsache angesehen werden, daß die spezifische Wirkung, die der Ersatz des Wasserstoffs in dem konjugierten System

$$O{=}\overset{\cdot}{C}{-}CH{=}\overset{\cdot}{C}{-}$$
$$\quad\ R \qquad\ R'$$

durch einen Substituenten regelmäßig hervorruft, nicht eintritt, wenn an die Konjugation endständig die Gruppe OH oder OR oder O.Ac angegliedert ist. Eine Erklärung kann hierfür vorläufig nicht gegeben werden.

IV. Gruppe des Benzoylacetons.

Benzoylaceton, $C_6H_5{-}C(OH){=}CH{-}CO{-}CH_3$.

Aus den Werten der *Titration* schloß K. H. Meyer[2]), daß die Verbindung in festem Zustand einheitliches *Ketoenol* ist. Unsere Kontrollversuche bestätigen dies; außerdem stellten wir fest, daß die geschmolzene Substanz nur langsam in geringem Maße ketisiert wird.

Abweichend davon glaubte Perkin sen.[3]) aus der *Molekularrotation*[4]) des Körpers entnehmen zu können, daß er ein Gemisch von etwa 70 Proz. Ketoenol und 30 Proz. Dienol sei. Dieser fehlerhafte Schluß rührt daher, weil in jener Zeit der Einfluß der Konjugation auf die physi-

[1]) Diese Annalen **415**, 176ff. (1918).

[2]) a. a. O., S. 2859.

[3]) Journ. chem Soc. **61**, 832 (1892).

[4]) Nicht aus der Molekularrefraktion, wie K. H. Meyer versehentlich angibt.

Digitized by Google

kalischen Konstanten chemischer Verbindungen noch nicht bekannt war, oder wenigstens noch nicht genügend gewürdigt wurde.

Aus der spektrochemischen Untersuchung, die zum erstenmal mit diesem Körper angestellt wurde, leiten sich folgende Werte der spezifischen Exaltation ab.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Für Diketon	+3,10	+3,33	+171 %	+201 %
„ Ketoenol	+2,47	+2,68	+149 %	+177 %

Die großen Überschüsse, die sich selbst gegen die für die Ketoenolformel berechneten Werte ergeben, hätten früher zu ähnlichen Folgerungen veranlassen können, wie sie Perkin aus der Molekularrotation gezogen hat. Bedenkt man aber, daß beispielsweise das ähnlich gebaute *Benzalacetophenon* Exaltationen von ganz ähnlicher Höhe besitzt:

$$E\Sigma_a = +2{,}62, \quad E\Sigma_D = +2{,}81, \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_a = +118\,\%,$$

so erkennt man, daß die Erscheinung nicht durch Beimengung von Dienol, sondern durch den Einfluß der gehäuften Konjugation im Molekül der Substanz bedingt ist.

Die refraktometrischen Werte besagen daher, daß das Benzoylaceton ungefähr **100** prozentiges Ketoenol ist, stimmen also mit dem Ergebnis der Titrationen überein. Daß der Körper ein reines Ketoenol ist, läßt sich allerdings auf Grund der spektrochemischen Beobachtungen nicht bestimmt behaupten, da die Analogie im Bau der beiden verglichenen Substanzen keine vollkommene ist; jedoch kann man sicher sein, mit jenem Schluß keinen wesentlichen Fehler zu begehen.

Man kann daher die spezifischen Exaltationen des Benzoylacetons zugleich als gültig für die ganze Körpergruppe ansehen und sie zur Berechnung des Enolgehaltes der verschiedenen Homologen benutzen. Allerdings müßte, genau genommen, zu diesem Zweck an den Zahlen erst eine Korrektur vorgenommen werden. Da das Benzoylaceton verhältnismäßig hoch schmilzt, wurden die Messungen bei 77,8° ausgeführt, d. h. bei einer Temperatur,

Digitized by Google

bei der die $E\Sigma$-Werte derartiger Verbindungen für die Refraktion um etwa + 0,2—0,3 und für die Dispersion um einige Prozente zu hoch ausfallen. Es hat jedoch keinen Zweck, diese Korrektur anzubringen, da ja die spezifischen Exaltationen des Benzoylacetons keinesfalls genau zusammenfallen mit denen seiner Homologen, es sich also nur um Näherungswerte handelt, die man zweckmäßig so verwendet, wie sie die Versuche unmittelbar gegeben haben.

Wir berechnen daher bei den folgenden Verbindungen mit Hilfe der oben gegebenen $E\Sigma$-Werte zunächst die EM-Werte für die Ketoenolformen und daraus die „wahren Werte" der Molrefraktion und -dispersion für diese Ketoenole, genau wie bei den früheren Körperklassen; auch die weitere Rechnung ist die gleiche. Ein Wort ist nur noch über die „wahren Werte" für die *Diketoformen* zu sagen. Bei den früher besprochenen Verbindungsgruppen waren hier einfach die für diese Formeln berechneten „theoretischen" Werte der Molrefraktion und -dispersion einzusetzen. Beim Benzoylaceton und dessen Homologen ist jedoch das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen höher, da die Moleküle dieser Verbindungen eine Konjugation enthalten. Man kann diese „wahren Werte" berechnen, wenn man auf Grund früherer Untersuchungen[1]) für die spezifischen Exaltationen aller Verbindungen vom Typus $C_6H_5—CO—R$ die Normalwerte

$E\Sigma_\alpha = +0{,}43$, $E\Sigma_D = +0{,}48$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +29\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +31\,\%$

einsetzt. Mit diesen Zahlen sind über die EM-Werte die „wahren Werte" für die Diketoformen erhalten. Bemerkt sei, daß man die Berechnung des Enolgehaltes auch mit den „theoretischen" Werten für die Diketoformen unter Vernachlässigung des Einflusses der Konjugation durchführen kann, wenn man die gefundenen Überschüsse in entsprechender Weise darstellt. Die Rechnung führt zu den gleichen Endzahlen und ist etwas einfacher; da aber

[1]) Diese Annalen **413**, 258 (1917).

Digitized by Google

bei diesem Verfahren die für die Ketoenol- und Diketoformen angenommenen „wahren Werte" nicht im richtigen Verhältnis zueinander stehen, haben wir die umständlichere Berechnungsart vorgezogen.

Die Ermittelung der „wahren Werte" für die Ketoenolformen geben wir nur beim ersten Beispiel ausführlich wieder; in den folgenden setzen wir der Kürze halber gleich die nach demselben Schema berechneten Zahlen ein.

Propionylacetophenon

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_2—CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5—C(OH)=CH—CO—CH_2—CH_3.$$

Titrimetrisch wurden **93** Proz. Enol gefunden.

Die optische Untersuchung ergab folgende Werte:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Für Diketon	+2,78	+3,00	+165 %	+ 193 %
„ Ketoenol	+2,14	+2,33	+144 %	+ 172 %

Berechnung des Enolgehaltes aus den $E\Sigma$-Werten:

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
$E\Sigma$ für 100prozentiges Ketoenol	+2,47	+2,68	+149 %	+177 %
EM „ 100 „ „	+4,35	+4,72	+1,73	+3,29
Theoretische Werte für Ketoenol	50,11	50,46	1,16	1,86
Wahre „ „ „	54,46	55,18	2,89	5,15
„ „ „ Diketon	49,85	50,27	1,38	2,27
EM für 100prozentiges Ketoenol	+4,61	+4,91	+1,51	+2,88
Gefunden	+4,13	+4,40	+1,47	+2,82
% Ketoenol	90	90	97	98

Der Mittelwert **94** Proz. deckt sich fast mit dem titrimetrischen.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols aus dem Wert der Titration:

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
EM für 93proz. Ketoenol geg. Diketon	+4,13	+4,40	+1,47	+2,82
EM „ 100 „ „ „ „	+4,44	+4,73	+1,58	+3,03
Wahre Werte für Diketon	49,85	50,26	1,38	2,27
„ „ „ Ketoenol	54,29	54,99	2,96	5,30
Theoret. „ „ „	50,11	50,46	1,16	1,86
EM für Ketoenol	+4,18	+4,53	+1,80	+3,44
$E\Sigma$ „ „	+2,37	+2,57	+155 %	+185 %

Digitized by Google

Butyrylacetophenon,

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_2—CH_2—CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5—C(OH)=CH—CO—CH_2—CH_2—CH_3.$$

Die Titrationen zeigten einen Gehalt von **88** Proz. Enol an.

Folgende spezifischen Exaltationen wurden gefunden.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
Für Diketon	+2,71	+2,92	+156 %	+184 %
„ Ketoenol	+2,18	+2,37	+137 %	+164 %

Berechnung des Enolgehaltes aus den spektrochemischen Daten:

	M_α	M_D	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
Wahre Werte für Ketoenol	59,40	60,17	3,06	5,49
„ „ „ Diketon	54,51	54,95	1,47	2,41
EM für 100 proz. Ketoenol	+4,89	+5,22	+1,59	+3,08
Gefunden	+4,33	+4,64	+1,45	+2,81
% Ketoenol	89	89	91	91

Das Mittel **90** Proz. stimmt gut zu dem titrimetrischen Wert.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten aus dem Wert der Titration:

	M_α	M_D	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
EM für 88 proz. Ketoenol geg. Diketon	+4,33	+4,64	+1,45	+2,81
EM „ 100 „ „ „ „	+4,92	+5,27	+1,65	+3,19
Wahre Werte für Diketon	54,51	54,95	1,47	2,41
„ „ „ Ketoenol	59,43	60,22	3,12	5,60
Theoret. „ „ „	54,70	55,08	1,23	1,98
EM für Ketoenol	+4,73	+5,14	+1,89	+3,62
$E\Sigma$ „ „	+2,49	+2,70	+154 %	+183 %

Isovalerylacetophenon,

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_2—CH\langle CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5—C(OH)=CH—CO—CH_2—CH\langle CH_3.$$

Die Titrationen ergaben einen Gehalt von **89** Proz. Enol.

Digitized by Google

Aus den spektrochemischen Beobachtungen berechnen sich folgende spezifischen Exaltationen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+2,45	+2,65	+152 %	+181 %
„ Ketoenol	+1,95	+2,14	+136 %	+162 %

Berechnung des Enolgehaltes aus den $E\Sigma$-Werten:

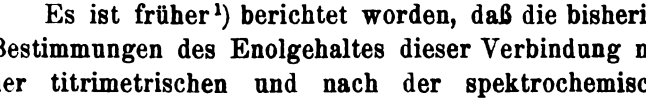
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Wahre Werte für Ketoenol	64,84	65,17	3,24	5,79
„ „ „ Diketon	59,16	59,63	1,57	2,55
EM für 100prozentiges Ketoenol	+5,18	+5,54	+1,67	+3,24
Gefunden	+4,13	+4,43	+1,50	+2,93
% Ketoenol	80	80	90	90

Der Mittelwert 85 Proz. stimmt mit dem Ergebnis der Titrationen genügend überein.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten aus dem Wert der Titration:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 89 proz. Ketoenol geg. Diketon	+4,15	+4,44	+1,49	+2,92
EM „ 100 „ „ „ „	+4,66	+4,99	+1,67	+3,28
Wahre Werte für Diketon	59,16	59,63	1,57	2,55
„ „ „ Ketoenol	63,82	64,62	3,24	5,83
Theoret. „ „ „	59,30	59,70	1,80	2,09
EM für Ketoenol	+4,52	+4,92	+1,94	+3,74
$E\Sigma$ „ „	+2,21	+2,41	+149%	+179%

Methylbenzoylaceton,



Es ist früher[1]) berichtet worden, daß die bisherigen Bestimmungen des Enolgehaltes dieser Verbindung nach der titrimetrischen und nach der spektrochemischen Methode zu widersprechenden Ergebnissen geführt haben. Denn während Dieckmann[2]) auf Grund einer Titration nur 6 Proz. Enol in der Substanz annahm, ließ sich aus den spektrochemischen Daten ein Gehalt von 22 Proz. Enol berechnen. Allerdings war, wie hervorgehoben

[1]) Diese Annalen 415, 202 (1918).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2687 (1912).

Digitized by Google

wurde, die spektrochemische Rechnung in diesem Fall besonders unsicher, da sie auf mehreren Voraussetzungen beruhte, deren unbedingte Richtigkeit nicht verbürgt war. Auch war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die beiden, nach gleicher Vorschrift dargestellten Präparate gleiche Beschaffenheit besaßen.

Da es sich hier um einen der wenigen noch verbliebenen Widersprüche zwischen den Ergebnissen der titrimetrischen und der spektrometrischen Methode handelte, haben wir das *Methylbenzoylaceton* und einige Homologe nochmals untersucht, und zwar nach beiden Verfahren. Hierbei wurden für den Enolgehalt der einzelnen Präparate regelmäßig *nach beiden Methoden* innerhalb der üblichen Fehlergrenzen *übereinstimmende* Werte gefunden, jedoch lagen diese wieder ausnahmslos beträchtlich höher, als die von Dieckmann am Methyl- und Äthylbenzoylaceton erhaltenen. Der Widerspruch zwischen den Methoden war also beseitigt; es hatte jedoch den Anschein, als ob die Dieckmannschen Titrationswerte aus irgendeinem Grunde zu niedrig ausgefallen wären.

Eine freundliche Zuschrift von Hrn. Dieckmann belehrte uns indessen, daß der Fehler auf unserer Seite lag. Wir hatten unsere Präparate nach einer Vorschrift dargestellt, die dieser Forscher für die Gewinnung von *reinem Methylbenzoylaceton* gegeben hat. In dieser heißt es, daß der Überschuß des bei der Darstellung angewandten Benzoylacetons durch Schütteln des Reaktionsproduktes mit der „*äquivalenten*“ Menge Natronlauge beseitigt werden soll. Wir glaubten aus dieser Angabe entnehmen zu müssen, daß jeder Überschuß von Lauge wegen ihrer verseifenden und spaltenden Wirkung schädlich sei, und hielten uns streng an den Wortlaut der Vorschrift. Bei dieser Arbeitsweise erhält man aber, wie uns Hr. Dieckmann mitteilte, Präparate, die noch etwas *Benzoylaceton* enthalten, da die vollständige Entfernung dieser Substanz nur durch wiederholtes Aus-

Digitized by Google

schütteln mit kleinen Mengen kalter Natronlauge zu erreichen ist. Da das Benzoylaceton ein 100 prozentiges Enol ist, waren damit die höheren Enolwerte unserer Präparate erklärt, und die Angaben von Dieckmann als richtig erwiesen.

Von der Wiedergabe der Beobachtungen an unseren Präparaten sehen wir ab, da sie höchstens als Beispiele für die vortreffliche Übereinstimmung der beiden Methoden zur Bestimmung des Enolgehaltes dienen könnten. Dagegen ist im folgenden das Ergebnis der Untersuchung eines reinen Präparates von *Methylbenzoylaceton* mitgeteilt, das von Hrn. Dieckmann stammte und nach unseren Titrationen 6 Proz. Enol enthielt.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,72	+0,75	+41 %	+44 %
„ Ketoenol	+0,14	+0,16	+30 %	+34 %

Daraus berechnet sich für den Enolgehalt:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Wahre Werte für Ketoenol	54,46	55,18	2,89	5,15
„ „ „ Diketon	49,85	50,27	1,38	2,27
EM für 100 prozent. Ketoenol	+4,61	+4,91	+1,51	+2,88
Gefunden	+0,50	+0,47	+0,13	+0,22
% Ketoenol	11	10	9	8

Der — unter Benutzung der genauen Prozentzahlen erhaltene — Mittelwert 9 Proz. weicht nur wenig von dem Ergebnis der Titration ab. Welcher von den beiden Werten den Vorzug verdient, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, da einerseits die Fehlergrenze der spektrochemischen Analogierechnung einige Prozente beträgt, andererseits die Frage offen bleibt, ob die Ketoenolform des Körpers trotz der Seitenkette an der Konjugation bei -10^0 in $^1/_2$ Minute vollständig in das Enolbromid übergeht.

Berechnet man in bekannter Weise die spezifischen Exaltationen für das reine Enol, indem man das untersuchte Präparat einmal als 6 prozentig (I), das andere

Digitized by Google

Mal als 9 prozentig (II) ansieht, so erhält man folgende beiden Zahlenreihen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I.	+4,58	+4,34	+228 %	+219 %
II.	+3,00	+2,86	+153 %	+153 %

Die Werte der oberen Reihe sind ersichtlich viel zu hoch, während die der unteren sich den $E\Sigma$-Werten der Stammsubstanz, des Benzoylacetons nähern. Danach würde der spektrochemisch ermittelte höhere Wert für den Enolgehalt als der wahrscheinlichere anzusehen sein. Man darf jedoch hierauf nicht zu viel Wert legen, denn da bei der hier durchgeführten Umrechnung jeder etwaige kleine Beobachtungsfehler oder jede Ungenauigkeit in den Voraussetzungen mit 17 bzw. 11 multipliziert wird, sind naturgemäß in diesem Falle die für das reine Enol abgeleiteten Werte höchst unsicher.

Einen Überblick über die nach den verschiedenen Methoden für den Enolgehalt des *Benzoylacetons* und seiner *Homologen* gefundenen Werte und über die spezifischen Exaltationen dieser Verbindungen gibt die folgende Zusammenstellung.

	Enolgehalt		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	titrimetrisch	spektrometrisch				
Benzoylaceton	ca. 100 %	ca. 100 %	+2,47	+2,68	+149 %	+177 %
Propionylacetophenon	93 „	94 „	+2,14	+2,33	+144 „	+172 „
Butyrylacetophenon	88 „	90 „	+2,18	+2,37	+137 „	+164 „
Isovalerylacetophenon	89 „	85 „	+1,95	+2,14	+136 „	+162 „
Methylbenzoylaceton	6 %	9 %	+0,14	+0,16	+ 31 %	+ 34 %

Für die Spektrochemie ist es von Interesse, die Normalwerte der Exaltationen dieser Enole mit den $E\Sigma$-Werten ähnlich gebauter hydroxylfreier Substanzen zu vergleichen. Wir stellen daher im folgenden die spezifischen Exaltationen des *Zimtaldehyds*, zweier Reihen von *ungesättigten Ketonen* und der entsprechenden Gruppen unserer Enole zusammen.

Digitized by Google

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_5-CH=CH-CH=O$	+3,19	+3,44	+141 %	+160 %[1])
$C_6H_5-CH=CH-\underset{\displaystyle R}{\underset{\vert}{C}}=O$	+2,28	+2,46	+111 %	+127 %[1])
$C_6H_5-CH=\underset{\displaystyle R'}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{\vert}{C}}=O$	+1,65	+1,77	+ 81 %	+ 89 %[1])
$C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}=CH-\underset{\displaystyle R}{\underset{\vert}{C}}=O$	+2,39	+2,59	+152 %	+181 %
$C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{C}}=\underset{\displaystyle R'}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{\vert}{C}}=O$	+2,36	+2,42	+138 %	+166 %

Bei den gewöhnlichen ungesättigten Ketonen vom Typus des *Benzalacetophenons* setzen sowohl der erste, wie der zweite störende Substituent in bekannter Weise die Exaltationen des Stammkörpers, des *Zimtaldehyds*, herab. Nach Eintritt des enolischen Hydroxyls in das konjugierte System wirkt dagegen nur noch der Substituent R in normaler Weise deprimierend, während der zweite, R', nahezu einflußlos ist. Es wird damit abermals bestätigt, daß die Regel von der Wirkung störender Substituenten bei einer Konjugation mit endständigem Hydroxyl eine charakteristische Ausnahme erleidet.

Die Zahlenreihen ergeben ohne weiteres die Brauchbarkeit beider Methoden; insbesondere läßt sich die scharfe Zurückdrängung der Enolisierung durch die Seitenkette gleich deutlich an den titrimetrischen Werten, wie an den spezifischen Exaltationen erkennen.

Stellt man die $E\Sigma$-Werte zusammen, die sich für die *reinen Enolformen der Verbindungen ohne Seitenkette* berechnen, so erhält man folgendes Bild:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Benzoylaceton	+2,47	+2,68	+149 %	+177 %
Propionylacetophenon	+2,37	+2,57	+155 %	+185 %
Butyrylacetophenon	+2,49	+2,70	+154 %	+183 %
Isovalerylacetophenon	+2,21	+2,41	+149 %	+179 %
Mittel	+2,39	+2,59	+152 %	+181 %

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2766 (1912).

Digitized by Google

Diese Zahlen unterscheiden sich nur wenig von den $E\Sigma$-Werten, die bei der Untersuchung des *Benzoylacetons* gefunden wurden, wodurch abermals bewiesen wird, daß diese Verbindung ein einheitliches Enol ist. Für die spektrochemische Berechnung des Enolgehaltes der Homologen des Benzoylacetons ist es praktisch gleichgültig, ob man die eben abgeleiteten Normalwerte oder, wie oben, die Daten des Benzoylacetons benutzt, denn als wir der Kontrolle halber diese Rechnungen durchführten, erhielten wir in allen Fällen die gleichen Prozentzahlen wie früher.

V. Derivate der Benzoylessigsäure.

Bei dieser Körpergruppe haben wir uns im wesentlichen darauf beschränkt, die früheren Beobachtungen[1]) durch Bestimmungen an frischen Präparaten der damals untersuchten Verbindungen nachzuprüfen und durch Titrationen zu ergänzen. Einige Versuche mit *Methylbenzoylessigsäuremethyl-* und *-äthylester* lieferten zweifelhafte Ergebnisse und sollen daher hier weggelassen werden.

Benzoylessigsäuremethylester,

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO_2CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5—C(OH)=CH—CO_2CH_3 .$$

Direkte und indirekte Titrationen ergaben für die Substanz einen Enolgehalt von **19** Proz.

Für die spezifischen Exaltationen wurden die folgenden Zahlen gefunden, die von den früheren kaum abweichen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,93	+0,98	+51 %	+58 %
„ Ketoenol	+0,35	+0,39	+40 %	+45 %

Um aus diesen Werten den Enolgehalt der Verbindung berechnen zu können, hatte man früher angenommen, daß die spezifischen Exaltationen der reinen Enole von Benzoylessigsäureestern sich zu denen ihrer

[1]) Diese Annalen **415**, 197 ff., 230 ff. (1918).

Digitized by Google

O-Äther, der β-Alkoxyzimtsäureester, zahlenmäßig ebenso verhalten werden, wie die spezifischen Exaltationen der Enolformen von Acetylacetonen und deren O-Äther. Es war jedoch schon damals betont worden, daß diese Berechnungsart recht unsicher sei, denn es fragt sich, wieweit tatsächlich eine spektrochemische Analogie zwischen diesen aliphatischen und aromatischen Substanzen besteht.

Durch die oben besprochene Untersuchung der Verbindungen vom Typus des Benzoylacetons ist nunmehr eine zuverlässigere Grundlage für die Rechnung gegeben. Denn man darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnen, daß zwischen den *Enolen der Benzoylacetone* und den *Benzalacetonen* einerseits, sowie den *Enolen der Benzoylessigsäureester* und den *Zimtsäureestern* andererseits ähnliche spektrochemische Beziehungen bestehen werden.

$$C_6H_5—C(OH)=CH—CO—R \rightarrow C_6H_5—CH=CH—CO—R,$$
$$C_6H_5—C(OH)=CH—CO_2R \rightarrow C_6H_5—CH=CH—CO_2R.$$

Man erhält dann die folgenden Zahlenreihen, von denen die drei ersten auf Beobachtungen beruhen, während die vierte aus jenen abgeleitet ist.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
$C_6H_5—CH=CH—CO—R$	+2,28	+2,46	+111 %	+127 %[1]
$C_6H_5—C(OH)=CH—CO—R$	+2,39	+2,59	+152 %	+181 %
$C_6H_5—CH=CH—CO_2R$	+1,94	+2,09	+ 94 %	+106 %
$C_6H_5—C(OH)=CH—CO_2R$	*+2,03*	*+2,20*	*+129 %*	*+151 %*

Führt man auf dieser Grundlage die Rechnung durch und nimmt dabei, wie in analogen Fällen, an, daß die reinen *Ketoformen* der Benzoylessigester als Derivate des Acetophenons gegenüber den „theoretischen" Werten die spezifischen Exaltationen

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}43, \quad E\Sigma_D = +0{,}48, \quad E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha = +29\,\%,$$
$$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha = +31\,\%$$

besitzen, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

---

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2766 (1912).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Wahre Werte für Enol	50,77	51,41	2,52	4,44
„ „ „ Keton	46,90	47,30	1,32	2,14
EM für 100 prozent. Enol	+3,87	+4,11	+1,20	+2,30
Gefunden	+0,88	+0,88	+0,22	+0,43
% Enol	23	21	18	19

Der Mittelwert 20 Proz. fällt mit den titrimetrischen fast zusammen.

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols aus dem Wert der Titration:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 19 prozent. Enol	+0,88	+0,88	+0,22	+0,43
EM „ 100 „ „	+4,63	+4,63	+1,16	+2,26
Wahre Werte für Keton	46,90	47,30	1,32	2,14
„ „ „ Enol	51,53	51,93	2,48	4,40
Theoret. „ „ „	47,15	47,49	1,10	1,77
EM für Enol	+4,38	+4,44	+1,38	+2,63
$E\Sigma$ „ „	+2,46	+2,49	+125 %	+149 %

Benzoylessigsäureäthylester,

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5—C(OH)=CH—CO_2C_2H_5.$$

Titrimetrisch wurden 21 Proz. Enol gefunden.

Aus den spektrochemischen Beobachtungen berechnen sich folgende spezifische Exaltationen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+1,02	+1,06	+53 %	+61 %
„ Enol	+0,49	+0,52	+43 %	+49 %

Daraus ergibt sich, analog wie oben, weiter:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Wahre Werte für Enol	55,64	56,34	2,68	4,72
„ „ „ Keton	51,56	51,99	1,41	2,28
EM für 100 prozent. Enol	+4,08	+4,35	+1,27	+2,44
Gefunden	+1,12	+1,12	+0,26	+0,53
% Enol	27	26	20	22

Das Mittel dieser Zahlen, 24 Proz., stimmt hinreichend mit dem auf titrimetrischem Wege gefundenen Wert überein.

Digitized by Google

Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols aus dem Wert der Titration:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 21 prozent. Enol	+1,12	+1,12	+0,26	+0,58
EM „ 100 „ „	+5,33	+5,33	+1,24	+2,52
Wahre Werte für Keton	51,56	51,99	1,41	2,28
„ „ „ Enol	56,89	57,32	2,65	4,80
Theoret. „ „ „	51,75	52,11	1,17	1,88
EM für Enol	+5,14	+5,21	+1,48	+2,92
$E\Sigma$ „ „	+2,68	+2,71	+127 %	+155 %

K. H. Meyer[1]) hatte auf Grund von Bromtitrationen angenommen, daß der Benzoylessigsäure*methyl*ester 16,7 Proz. Enol, der *Äthyl*ester aber 29 Proz. enthalten solle. Diese Anomalie, die schon früher als unwahrscheinlich bezeichnet wurde, ist durch die neuen Bestimmungen beseitigt worden, nach denen der *Äthylester* nur *ein wenig stärker enolisiert* ist als der Methylester; ähnlich wie es bei den Estern der Acetessigsäure der Fall ist.

Vergleicht man die mit Hilfe der titrimetrischen Werte berechneten spezifischen Exaltationen der beiden Ester mit den Werten, die auf Grund von Analogien für diese Konstanten angenommen wurden:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Angenommen	+2,03	+2,20	+129 %	+151 %
Gefunden im Mittel	+2,57	+2,60	+126 %	+152 %

so sieht man, daß für die *Refraktion* die Schätzung etwas zu niedrig ausgefallen ist, für die *Dispersion* dagegen vorzüglich mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Diese neuen Zahlen können als „Normalwerte" für Körper vom Typus der Benzoylessigester gelten, die man bei Berechnung des Enolgehaltes aus spektrochemischen Beobachtungen anzuwenden hat. Von der Wiedergabe dieser Rechnungen für die beiden untersuchten Beispiele sehen wir ab; sie geben für den *Methylester* 18 Proz. Enol, für den *Äthylester* 22 Proz.

[1]) a. a. O., S. 2855 f.

Digitized by Google

Äthylbenzoylessigsäureäthylester,

$$C_6H_5—CO—CH(C_2H_5)—CO_2C_2H_5$$
$$\rightleftharpoons C_6H_5—C(OH)=C(C_2H_5)—CO_2C_2H_5.$$

Die Titrationen ergaben einen Gehalt von 4 Proz. Enol.

Für die spezifischen Exaltationen wurden ähnliche Werte wie früher gefunden.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,51	+0,52	+27 %
„ Enol	+0,05	+0,05	+20 %

Berechnet man daraus mit Hilfe der „Normalwerte" den Enolgehalt, so findet man im Mittel 2 Proz., die Übereinstimmung der beiden Methoden ist also wieder befriedigend.

Die starke Verminderung der Enolisierung im Verhältnis zu der des Stammkörpers ist ein weiteres Beispiel für diese typische Wirkung von Seitenketten in der enolisationsfähigen Gruppe.

Ergebnisse.

Durch die vorstehende Untersuchung ist noch schärfer als früher der Nachweis erbracht worden, daß die titrimetrische und spektrometrische Analyse von Keto-Enol-Gemischen im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führen, daß beide Methoden sich also gegenseitig stützen. Unsicherheiten in vereinzelten Fällen, wie z. B. bei den Oxymethylenderivaten, kommen gegenüber der sonst in weitem Umfang bestehenden Übereinstimmung beider Verfahren nicht in Betracht und werden sich durch weitere Untersuchungen vielleicht auch noch beseitigen lassen.

Vor allem hat die *spektrochemische* Methode nunmehr auf diesem Gebiet ganz erheblich an Sicherheit gewonnen, da man bei ihrer Anwendung nicht mehr, wie früher, auf mehr oder minder wahrscheinliche Analogieschlüsse angewiesen ist, sondern in den für verschiedene Gruppen von Enolen ermittelten Normalwerten ihrer

Digitized by Google

spezifischen Exaltationen ein zuverlässiges Hilfsmittel für die Berechnung des Enolgehaltes tautomerer Gemische dieser Art besitzt.

Die oben durchgeführten Berechnungen erscheinen vielleicht etwas umständlich und könnten den Eindruck erwecken, als ob für die spektrochemische Untersuchung eines Keto-Enol-Gemisches stets die ganze Serie optischer Daten erforderlich sei, wie sie nur mit Hilfe eines großen Pulfrich-Zeissschen Apparates gewonnen werden kann Dies ist jedoch keineswegs der Fall, vielmehr genügt neben der Dichte die Kenntnis des Brechungsindex für Natriumlicht, der mit dem kleinen Pulfrichschen Refraktometer bestimmt werden kann, um die optische Analyse in abgekürzter Form durchzuführen. Wie einfach die Berechnung des Enolgehaltes sich dann gestaltet, ist am besten aus den folgenden beiden Beispielen ersichtlich, die wir willkürlich aus vielen Dutzenden derartiger Bestimmungen herausgreifen.

1. Für ein Präparat von *Propionylmalonsäurediäthylester* wurden gefunden $d_4^{15,8} = 1{,}0795$ und $n_D^{15,8} = 1{,}44328$, woraus sich $M_D = 53{,}11$ berechnet. Der Normalwert von $E\Sigma_D$ ist für Verbindungen dieser Körpergruppe $+0{,}93$. Multipliziert man diese Zahl mit dem hundertsten Teil des Molekulargewichts des Esters — 216,13 — und fügt das erhaltene Produkt — 2,01 — zu dem mit Hilfe der Atomrefraktionen berechneten „theoretischen" Wert der Molrefraktion des reinen Enols — 52,74 —, so erhält man 54,75 als den „wahren" Wert dieser Größe. Subtrahiert man einerseits von dieser Zahl, andererseits von dem tatsächlich für M_D gefundenen Wert 53,11 den „theoretischen" Wert der Molrefraktion für das reine Keton — 51,70 —, so erhält man die Zahlen 3,05 und 1,41 und aus ihnen nach dem Ansatz $3{,}05 : 1{,}41 = 100 : x$ $x = 46$ als den Prozentgehalt des Gemisches an Enol. Der Mittelwert aus Bromtitrationen ist 43 Proz.

2. An einem Präparat von *Propionylacetophenon* hatte man beobachtet: $d_4^{20,0} = 1{,}0774$ und $n_D^{20,0} = 1{,}58400$, wo-

Digitized by Google

raus sich $M_D = 54{,}70$ ergibt. Der Normalwert für $E\Sigma_D$ ist in diesem Fall $+2{,}59$. Multiplikation mit dem hundertsten Teil des Molekulargewichts und Addition des Produktes zum „theoretischen" Wert der Molrefraktion des reinen Enols gibt $2{,}59 \times 1{,}7610 = 4{,}56$ und $4{,}56 + 50{,}46 = 55{,}02$. Zieht man von dieser Zahl und dem tatsächlich gefundenen Wert für M_D jeweils 49,42, d. h. den „theoretischen" Wert der Molrefraktion für das reine Keton, ab, so ergeben sich als Differenzen 5,60 und 5,28, die im Verhältnis von 100 : 94 stehen. Der Enolgehalt ergibt sich somit zu **94** Proz., während der titrimetrische Mittelwert **93** Proz. ist.[1])

Die sich hier offenbarende Sicherheit kommt jedoch der spektrochemischen Analyse von Keto-Enol-Gemischen vorläufig nur für die Klassen tautomerer Verbindungen zu, die optisch genauer durchforscht sind, und für die daher Normalwerte der spezifischen Exaltationen ihrer Enolformen abgeleitet werden konnten. Bestände ein bestimmtes Verhältnis zwischen den spezifischen Exaltationen der Enole und der entsprechenden hydroxylfreien Stammkörper, so wäre ganz allgemein eine genaue Berechnung des Enolgehalts aus den optischen Daten möglich, da die spektrochemischen Konstanten der Grundverbindungen fast ausnahmslos bekannt oder im Bedarfsfall leicht zu ermitteln sind.

Aber dieses bestimmte Verhältnis besteht nicht, wie die nebenstehende kleine Zusammenstellung lehrt.

Der exaltationssteigernde Einfluß des Hydroxyls tritt überall zutage, aber seine Wirkung ist in den einzelnen Gruppen quantitativ verschieden, ähnlich wie es bereits früher für die Gruppen OR nachgewiesen wurde.[2]) Zum Teil war dies übrigens zu erwarten, denn es muß einen

---

[1]) Bemerkt sei, daß bei dieser vereinfachten Berechnung der Einfluß der Konjugation auf die Molrefraktion der Ketoform außer acht gelassen wurde, was auf das zahlenmäßige Endergebnis, wie bereits oben bemerkt wurde, ohne Einfluß ist.

[2]) a. a. O. S. 184.

Digitized by Google

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
R—CH=CH—CO—R′	+1,08	+1,13	+ 34 %	+ 38 %
R—C(OH)=CH—CO—R′	+1,51	+1,63	+103 „	+116 „
R—CH=CH—CO_2R′	+0,54	+0,57	+ 20 „	+ 21 „
R—C(OH)=CH—CO_2R′	+0,88	+0,98	+ 42 „	+ 47 „
C_6H_5—CH=CH—CO—R	+2,28	+2,46	+111 „	+127 „
C_6H_5—C(OH)=CH—CO—R	+2,39	+2,59	+152 „	+181 „
C_6H_5—CH=CH—CO_2R	+1,94	+2,09	+ 94 „	+106 „
C_6H_5—C(OH)=CH—CO_2R	+2,57	+2,60	+126 „	+152 „

Unterschied machen, ob das Hydroxyl, wie in den beiden ersten Gruppen, an das Ende einer einfachen Konjugation tritt, oder ob es sich, wie in Gruppe 3 und 4 als störender Substituent in eine gehäufte Konjugation einschiebt.

Bei dieser Sachlage kann der Enolgehalt einer Substanz, die nicht zu den bereits eingehend untersuchten Körpergruppen gehört, aus den optischen Daten bis auf weiteres nur nach den in der ersten Arbeit benutzten, weniger zuverlässigen Schätzungsverfahren ermittelt werden. Aber mit der weiteren Ausdehnung spektrochemischer Arbeiten auf diesem Gebiet wird sich die Zahl jener noch nicht genügend erforschten Arten von Tautomeren immer mehr verringern, und die Brauchbarkeit der optischen Methode entsprechend wachsen.

Nach dem, was in dieser und der früheren Arbeit über die titrimetrische und spektrometrische Methode der Analyse von Keto-Enol-Gemischen, über ihre Vorzüge und möglichen Fehlerquellen gesagt worden ist, erscheint es überflüssig, hier nochmals ausführlich darauf einzugehen. Nur noch ein paar Worte zum Schluß!

Zur Erforschung des Zustandes tautomerer Verbindungen in verschiedenen *Lösungsmitteln* gebührt der *Bromtitration* unbedingt der *Vorzug*, da das optische Verfahren sich hier viel zu umständlich gestaltet, als daß es, abgesehen von ganz besonderen Fällen, in Wettbewerb treten könnte.

Digitized by Google

Für die Untersuchung *homogener* Substanzen dürfen bereits jetzt in vielen Fällen *beide Methoden* als *gleichwertig* bezeichnet werden, und es wird letzten Endes von äußeren Umständen oder den Neigungen und Gewohnheiten des Forschers abhängen, ob er es vorzieht, Titrationen auszuführen oder Dichten und Brechungsindices zu bestimmen.

Betont sei dabei nochmals, daß nach unseren Erfahrungen die *direkte* Bromtitration in weiterem Umfange anwendbar ist und vielfach zuverlässigere Werte liefert als das indirekte Verfahren und daher u. E. in erster Linie angewendet werden sollte. Zu ihrem Gunsten spricht auch ihre größere Billigkeit, denn bei ausgedehnten Versuchsreihen, die vielleicht 100 und mehr Einzeltitrationen umfassen, fällt der Verbrauch an Jodkalium, den das indirekte Verfahren erfordert, bei dem heutigen Preise dieses Stoffes ins Gewicht. Bei vereinzelten Bestimmungen spielt dieser Umstand natürlich keine Rolle; hier mag man beide Verfahren benutzen, um auf diese Weise gleich Kontrollwerte zu gewinnen. Stimmen die Werte nicht überein, so kann die spektrochemische Methode die Entscheidung geben.

Es empfiehlt sich aber überhaupt, zum mindesten in allen wichtigen Fällen, oder wo es auf möglichste Sicherheit der Werte ankommt, das Ergebnis der Titrationen auf optischem Wege und umgekehrt die optische Untersuchung titrimetrisch nachzuprüfen, da man sich nur auf diese Weise vor zufälligen Fehlern beider Untersuchungsarten sichern kann.

Daß endlich die *spektrochemische* Methode der titrimetrischen überlegen ist, wenn es sich um die *Verfolgung von Änderungen* handelt, die durch Temperatur oder Katalysatoren hervorgerufen werden, bedarf keiner näheren Ausführung.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Die Darstellung der einzelnen Präparate geschah im allgemeinen nach bekannten Methoden. Die Stammsubstanzen der verschiedenen Körpergruppen ließen sich meist durch fraktionierte Destillation im Vakuum rein gewinnen; bei den Monoalkylderivaten genügte dagegen dieses Verfahren in der Regel nicht, da die Siedepunkte der als Nebenprodukte entstandenen Dialkylverbindungen zu nahe lagen. In diesen Fällen bewährte sich eine Arbeitsweise vortrefflich, deren Kenntnis wir Hrn. Claisen verdanken. Sie wurde im besonderen für die Reinigung der Monoalkylderivate des Acetylacetons empfohlen, ließ sich aber mit bestem Erfolg für die Reindarstellung sämtlicher von uns untersuchten Monoalkylverbindungen anwenden und sei daher mit Erlaubnis von Hrn. Claisen und nach seinen Angaben hier vorweg mitgeteilt.

Das Rohprodukt der Alkylverbindung wird in absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge 25—30prozentiger absolut-methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Die Ausscheidung des schön krystallinischen Niederschlags vervollständigt man durch Zusatz von sehr viel Äther, saugt darauf die Substanz sofort ab und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure. Alsdann schlämmt man das Salz in Äther auf, kühlt gut ab, fügt 50prozentige Essigsäure in berechneter Menge hinzu, trennt die ätherische Schicht sofort ab, trocknet und rektifiziert nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum.

Möglichst rasches Arbeiten in der Kälte ist bei diesem Verfahren ein Haupterfordernis, da die Substanzen, um die es sich handelt, alle sehr empfindlich gegen Wasser sind, zumal in Gegenwart von Spuren von Alkali oder Säuren, und daher leicht Spaltungen eintreten, die große Verluste herbeiführen können. Da die Kaliumsalze schon durch Essigsäure zerlegt werden, ist diese Methode der üblichen Reinigung über die Kupfersalze vorzuziehen,

Digitized by Google

denn diese müssen durch Schwefelsäure zerlegt werden, die sehr viel rascher spaltet als die schwache Essigsäure.

Alle auf diese Weise gereinigten Substanzen besaßen einen hinreichend scharfen und konstanten Siedepunkt, während dies auf andere Weise in manchen Fällen nicht zu erreichen war. Auch für die Gewinnung völlig reiner *Acylmalonsäureester* war uns dieses Claisensche Verfahren besonders wertvoll.

Von manchen Verbindungen haben wir eine größere Zahl von Präparaten, z. T. mehrfach unter verschiedenen Bedingungen, untersucht. Ein Teil der dabei erhaltenen Zahlen war von zweifelhaftem Wert, ein anderer diente nur zu Kontrollzwecken. Wir beschränken uns daher im allgemeinen auf die Wiedergabe der optischen und titrimetrischen Bestimmungen, die an den reinsten Präparaten unter den Normalbedingungen ausgeführt wurden; nur in vereinzelten Fällen führen wir aus besonderen Gründen einige weitere Beobachtungen an.

Aus Gründen der Raumersparnis sind ferner im folgenden die $E\Sigma$-Werte weggelassen und die ursprünglichen Exaltationen (die EM-Werte) entweder nur für die Ketoenol- oder nur für die reine Ketoform berechnet. Das zweite Verfahren ist bei den Körpergruppen angewendet, deren Vertreter z. T. einen sehr niedrigen Enolgehalt aufweisen; es sollen damit negative Zahlen vermieden werden. An sich sind natürlich beide Rechnungsweisen gleichberechtigt.

Die Dichtebestimmungen sind, wie immer, auf den luftleeren Raum bezogen.

I. Acylmalonsäureester.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen arbeitete man nach folgender allgemeinen Vorschrift:

Zu 1 Atomgew. Natrium unter absolutem Äther gibt man nach und nach 1 Molgew. Malonsäurediäthylester und läßt stehen, am besten über Nacht, bis keine Umsetzung mehr stattfindet. Dazu fügt man in Anteilen

Digitized by Google

etwas mehr als 1 Molgew. Säurechlorid und erwärmt schließlich zur Vollendung der Reaktion 2 Stunden auf dem Wasserbad. Das ausgeschiedene Salz zersetzt man mit etwas Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet über Natriumsulfat und rektifiziert nach dem Verjagen des Äthers einmal im Vakuum, um die Hauptmenge des unverändert gebliebenen Malonesters zu beseitigen. Die mittlere Fraktion wird in Äther aufgenommen und mit eiskalter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei die Monoacylverbindung in die Soda geht, während noch vorhandener Malonester und als Nebenprodukt entstandenes Diacylderivat im Äther bleiben. Man säuert die wäßrige Schicht an, schüttelt mit Äther durch, trocknet über Natriumsulfat und destilliert zum Schluß im Vakuum.

Obwohl die meisten der so gewonnenen Präparate ihrem Verhalten nach als rein angesehen werden durften, wurden sie doch noch in der oben angegebenen Weise über ihr Kaliumsalz gereinigt. Nur beim *Butyrylmalonsäureester* sah man hiervon ab, da an der Einheitlichkeit des Präparates kein Zweifel bestand.

Acetylmalonsäurediäthylester, $\left\{\begin{matrix}CH_3.CO.CH.(CO_2C_2H_5)_2\\CH_3.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$, 202,11.

Angewandt: 90 g Malonester, 13 g Natrium, 50 g Acetylchlorid. Ausbeute: etwa 30 g Acetylmalonester.

Diese Verbindung ist die einzige unter den von uns untersuchten acylierten Malonestern, die sich ohne Reinigung über das Kaliumsalz nicht in einheitlichem Zustand gewinnen ließ, sondern auch nach wiederholter Destillation unter vermindertem Druck innerhalb 10—15 Graden siedete.[1]) Auch die optische und titrimetrische Untersuchung deutete darauf hin, daß den Präparaten regelmäßig noch Malonsäureester beigemengt war. Ein aus dem Kaliumsalz abgeschiedenes Präparat siedete da-

[1]) Vgl. Auwers u. Auffenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 940 (1917).

Digitized by Google

gegen unter 15 mm Druck bei 114—117°, was mit den Angaben von Michael[1]) und Nef[2]): $Sp._{17} = 120°$, ziemlich übereinstimmt, und erwies sich bei der Untersuchung als einheitlich.

Wir geben hier eine Reihe optischer Bestimmungen und zwei Paare von Titrationen wieder. Die ersten beiden Titrationen wurden unmittelbar nach der Destillation ausgeführt, die beiden anderen einen Tag später.

$d_4^{4,2} = 1{,}1051$. — $d_4^{20} = 1{,}099$. — $n_\alpha = 1{,}44574$, $n_D = 1{,}44860$, $n_\beta = 1{,}45692$, $n_\gamma = 1{,}46411$ bei 14,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4460$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O'O_2''O''$	47,88	48,13	0,88	1,32
Gef.	48,75	49,02	1,05	1,73
EM	+ 0,87	+ 0,89	+ 0,22	+ 0,41

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,2065 g	14,0 ccm	68,5 %	13,7 ccm	67,1 %
	0,2905 „	19,5 „	67,9 „	19,2 „	66,8 „
Ib.	0,2502 „	18,0 „	72,7 „	17,3 „	69,9 „
	0,1753 „	12,5 „	72,1 „	12,3 „	70,9 „

Nach diesen Titrationen enthält frisch destillierter Acetylmalonester etwas mehr Keton als gealterter, was ähnlichen Beobachtungen entspricht. Indessen ist der Unterschied nur gering, und die weitergehenden Vermutungen, die Auwers und Auffenberg (a. a. O.) an das unregelmäßige Sieden der gewöhnlichen Präparate von Acetylmalonester knüpften, sind durch die Untersuchung der reinen Verbindung hinfällig geworden.

Propionylmalonsäurediäthylester,

$$\left.\begin{matrix}CH_3.CH_2.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2\\ CH_3.CH_2.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}, \quad 216{,}13.$$

Angewandt: 86,4 g Malonester, 12,4 g Natrium, 50 g Propionylchlorid. Ausbeute: etwa 21 g reines Produkt.

Präparat I war über das Kaliumsalz gereinigt; Präparat II nicht, stimmte aber in seinen Eigenschaften mit dem ersten überein. Wie bei allen ähnlichen Verbindungen wurde auch bei diesem Körper geprüft, ob

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 37, 474 (1888).

[2]) Diese Annalen 266, 110 (1891).

Digitized by Google

sich das Verhältnis von Keton zu Enol im Laufe der Zeit verschiebt; als Beispiel einer solchen Versuchsreihe sind nachstehend die betreffenden Beobachtungen mitgeteilt.

I. Siedep.$_{18}$ = 129—131°. — $d_4^{15,8}$ = 1,0795. — d_4^{20} = 1,075. — n_α = 1,44072, n_D = 1,44328, n_β = 1,45054, n_γ = 1,45662 bei 15,8°. — n_D^{20} = 1,4414.

IIa. Siedep.$_{16}$ = 130—133°. — Am 1. Tag: $d_4^{16,4}$ = 1,0786; daraus $d_4^{15,9}$ = 1,0791. — d_4^{20} = 1,075. — n_α = 1,44080, n_D = 1,44306, n_β = 1,45026, n_γ = 1,45657 bei 15,9°. — n_D^{20} = 1,4412.

IIb. Am 3. Tag: $d_4^{16,2}$ = 1,0773; daraus $d_4^{17,8}$ = 1,076. — d_4^{20} = 1,074. — n_α = 1,43841, n_D = 1,44109, n_β = 1,44831, n_γ = 1,45424 bei 17,3°. — n_D^{20} = 1,4399.

IIc. Am 5. Tag: $d_4^{17,0}$ = 1,0756; daraus $d_4^{17,4}$ = 1,0752. — d_4^{20} = 1,073. — n_α = 1,43875, n_D = 1,44128, n_β = 1,44841, n_γ = 1,45452 bei 17,4°. — n_D^{20} = 1,4401.

IId. Am 8. Tag: $d_4^{16,6}$ = 1,0738; daraus $d_4^{19,0}$ = 1,0734. — d_4^{20} = 1,073. — n_α = 1,43781, n_D = 1,44028, n_β = 1,44746, n_γ = 1,45356 bei 19,0°. — n_D^{20} = 1,4398.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O'O_2''O_2'''$		52,47	52,74	0,90	1,44
Gef.	I	52,84	53,11	1,02	1,65
	IIa	52,82	53,10	1,03	1,68
	IIb	52,76	53,04	1,02	1,65
	IIc	52,85	53,11	1,00	1,64
	IId	52,84	53,10	1,01	1,64
EM (Mittel)		+ 0,35	+ 0,35	+ 0,11	+ 0,21

Wie man sieht, ist das Altern bei dieser Substanz ohne Einfluß. Dasselbe ergab eine Reihe von Titrationen, wenn auch im einzelnen die aus ihnen für den Enolgehalt berechneten Werte ziemlich schwanken.

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
I.	0,3213 g	12,7 ccm	42,7 %	12,6 ccm	42,4 %
	0,1885 „	7,7 „	44,1 „	7,6 „	43,6 „
IIa.	0,3574 „	—	—	14,5 „	43,9 „
	0,3887 „	—	—	15,9 „	44,8 „
IIb.	0,3789 „	—	—	13,7 „	39,6 „
	0,2893 „	—	—	11,1 „	41,5 „
IIc.	0,1808 „	—	—	6,6 „	39,6 „
	0,2443 „	—	—	10,3 „	45,6 „
IId.	0,3406 „	—	—	12,8 „	40,6 „
	0,3521 „	—	—	12,8 „	39,8 „

Digitized by Google

n-Butyrylmalonsäurediäthylester,

$$\left\{\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2\\ CH_3.CH_2.CH_2.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right\},\ 230{,}14.$$

Angewandt: 56 g Malonester, 8 g Natrium, 50 g n-Butyrylchlorid. Ausbeute: 22 g reines Produkt vom Siedep. 135° unter 13 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper nach Lang[1]) bei 247—252°.

Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen ausgeführt, zwischen denen das Präparat nochmals destilliert wurde. Siedep.$_{11}$ = 129°.

Ia. $d_4^{19,6} = 1{,}0560$; daraus $d_4^{23,0} = 1{,}0529$. — $d_4^{20} = 1{,}056$. — $n_\alpha = 1{,}44086$, $n_D = 1{,}44373$, $n_\beta = 1{,}45110$, $n_\gamma = 1{,}45744$ bei 23,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4451$.

Ib. $d_4^{19,8} = 1{,}0551$; daraus $d_4^{22,0} = 1{,}0530$. — $d_4^{20} = 1{,}055$. — $n_\alpha = 1{,}44113$, $n_D = 1{,}44421$, $n_\beta = 1{,}45132$, $n_\gamma = 1{,}45765$ bei 22,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4451$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}O'O_2'O_2''$		57,07	57,36	0,97	1,55
Gef.	Ia	57,70	58,03	1,17	1,88
	Ib	57,73	58,08	1,16	1,87
EM (Mittel)		+ 0,65	+ 0,70	+ 0,20	+ 0,33

Da bei den acylierten Malonestern die Ergebnisse der direkten und der indirekten Titrationen übereinstimmen, beschränkte man sich bei dieser Verbindung auf Bestimmungen nach der letzten Methode.

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,3128 g	15,15 ccm	55,7 %
	0,3009 „	14,65 „	56,0 „
Ib.	0,3268 „	15,5 „	54,6 „
	0,3320 „	15,5 „	53,7 „

i-Butyrylmalonsäurediäthylester,

$$\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2CH.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2\\ (CH_3)_2CH.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right\},\ 230{,}14.$$

Angewandt: 56 g Malonester, 8 g Natrium, 50 g i-Butyrylchlorid. Ausbeute: rund 15 g.

Präparat I war nur durch fraktionierte Destillation gereinigt, Präparat II aus dem Kaliumsalz abgeschieden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1326 (1887).

Digitized by Google

Das erste siedete unter 16 mm Druck bei 130°, das zweite unter 11 mm bei 124—126°. Knoevenagel und Faber[1]) fanden $Sdp._{10} = 126—127°$ und $Sdp._{14} = 133—134°$.

I. $d_4^{19,3} = 1{,}0511$; daraus $d_4^{19,0} = 1{,}0514$. — $d_4^{20} = 1{,}050$. — $n_\alpha = 1{,}43801$, $n_D = 1{,}44079$, $n_\beta = 1{,}44786$, $n_\gamma = 1{,}45395$ bei 19,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4403$.

II. $d_4^{15,4} = 1{,}0541$. — $d_4^{20} = 1{,}050$. — $n_\alpha = 1{,}43920$, $n_D = 1{,}44280$, $n_\beta = 1{,}44908$, $n_\gamma = 1{,}45538$ bei 15,4°. — $n_D^{20} = 1{,}4408$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}O'O_2''O_2''$		57,07	57,36	0,97	1,55
Gef.	I	57,46	57,78	1,12	1,81
	II	57,45	57,87	1,12	1,83
EM (Mittel)		+0,39	+0,47	+0,15	+0,27

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
I.	0,3686 g	—	—	14,5 ccm	45,3 %
	0,3130 „	—	—	12,3 „	45,2 „
II.	0,3616 „	14,8 ccm	47,1 %	14,7 „	46,8 „
	0,3244 „	13,2 „	46,8 „	13,1 „	46,5 „

Als der Körper einen und drei Tage später nochmals optisch und titrimetrisch untersucht wurde, ergaben sich fast identische Werte.

i-Valerylmalonsäurediäthylester,

$$\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}, \quad 244{,}16.$$

Angewandt: 45 g Malonester, 6,4 g Natrium, 30 g Valerylchlorid. Ausbeute: 9 g *i*-Valerylmalonester vom $Sp._{14} = 141°$.

Da der Körper noch nicht bekannt war, wurde er analysiert.

0,1526 g gaben 0,3266 CO_2 und 0,1096 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_5$	Gef.
C	59,0	58,4
H	8,3	8,0

Aus der großen Zahl von Bestimmungen, die an verschiedenen Proben der Verbindung ausgeführt wurden, geben wir hier nur die Konstanten wieder, die an einem über das Kaliumsalz gereinigten Präparat gefunden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2770 (1898).

Digitized by Google

wurden. Die Werte fallen fast zusammen mit den Mittelwerten aus sämtlichen Beobachtungen.

$d_4^{1,4} = 1{,}0327$; daraus $d_4^{1,0} = 1{,}0331$. — $d_4^{1,0} = 1{,}034$. — $n_\alpha = 1{,}44138$, $n_D = 1{,}44429$, $n_\beta = 1{,}45156$, $n_\gamma = 1{,}45793$ bei 21,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4447$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{20}O'O_2'O_2''$	61,67	61,98	1,04	1,67
Gef.	62,46	62,81	1,24	2,02
EM	+0,79	+0,83	+0,20	+0,35

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.
0,2754 g	13,0 ccm	57,7 %	12,7 ccm	56,4 %
0,2685 „	12,5 „	56,9 „	11,6 „	52,8 „
0,3052 „	14,5 „	58,0 „	14,2 „	56,8 „
0,3015 „	14,1 „	57,1 „	13,6 „	55,1 „

Versuche, den *Laurylmalonsäurediäthylester* darzustellen, mißglückten; es wurde regelmäßig Laurinsäure zurückgewonnen. Ebensowenig gelang es den Rest der *Palmitinsäure* in das Molekül des Malonesters einzuführen. Man erhielt ein Öl, daß im Vakuum bei 138° überging, also ein viel niedrigeres Molekulargewicht als der gesuchte Ester besaß, und einen festen Körper, der sich aus Methylalkohol in gelblichen Krystallen abschied und bei 138° schmolz. Da die Analysen bewiesen, daß auch in diesem Produkt nicht der Palmitylmalonester vorlag, wurde auf die weitere Untersuchung der Substanz verzichtet.

II. Oxymethylenverbindungen.

Oxymethylenmalonsäurediäthylester,

$CH(OH):C(CO_2C_2H_5)_2$, 188,10.

Der Körper wurde nach der Vorschrift von Claisen[1]) durch Verseifung des Äthoxymethylenmalonsäureesters dargestellt. Da die Ausbeute trotz aller Vorsichtsmaßregeln, wie bei früheren Versuchen, sehr gering war, gelang es nicht ein Produkt von völlig scharfem Siedepunkt zu gewinnen. Es wurde schließlich ein Präparat

[1]) Diese Annalen 297, 78 (1897).

Digitized by Google

titriert, das unter 18 mm Druck bei 105—112° überging und in seinen optischen Konstanten mit einem früher[1]) untersuchten annähernd übereinstimmte. Der Reinheitsgrad beider Präparate ist etwas zweifelhaft.

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,1690 g	17,7 ccm	98,5 %	15,5 ccm	86,3 %
0,4215 „	42,4 „	94,6 „	36,2 „	80,8 „
0,3450 „	33,2 „	90,5 „	27,5 „	75,0 „

Worauf das Sinken der Werte zurückzuführen ist, konnte nicht festgestellt werden, da es an Material für systematische Versuche mangelte.

Oxymethylendiäthylketon,
$CH_3.CH_2.CO.C(CH_3):CH.OH$, 114,08.

Der Körper wurde nach bekannter Vorschrift[2]) leicht in völlig reinem Zustand gewonnen. Eine Wiederholung der bereits früher durchgeführten optischen Untersuchung erschien überflüssig.

Zur Titration wurde der bei 40° schmelzende Körper einmal unmittelbar in absolutem Alkohol aufgelöst (Ia); ein zweites Mal wurde er zuvor auf 50° erwärmt und 1 Minute im Schmelzfluß erhalten (Ib); ein drittes Mal blieb er 5 Minuten in geschmolzenem Zustand (Ic). Alle Titrationen wurden in üblicher Weise bei −10° ausgeführt.

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,1616 g	27,4 ccm	96,8 %	27,0 ccm	95,3 %
	0,1115 „	19,7 „	100,8 „	18,7 „	95,7 „
Ib.	0,1230 „	19,3 „	89,5 „	18,6 „	86,3 „
	0,1087 „	16,9 „	88,7 „	16,5 „	86,6 „
Ic.	0,0405 „	5,3 „	74,7 „	—[3])	—[3])
	0,0520 „	7,1 „	77,9 „	6,7 „	73,5 „

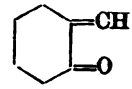
Die Zahlen lassen deutlich erkennen, daß der Enolgehalt im Schmelzfluß rasch sinkt.

[1]) Auwers, diese Annalen 415, 222 (1918).

[2]) Claisen u. Meyerowitz, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3275 (1889). — Auwers, a. a. O., S. 212.

[3]) Diese Bestimmung ist weggelassen worden, da sie infolge eines Fehlers bei der Titrierung unbrauchbar ist.

Digitized by Google

Oxymethylen-(1)-cyclohexanon-(2),  , 126,08.

Die Konstanten zweier frisch dargestellter Präparate stimmten mit früheren[1]) Beobachtungen gut überein. Beide Präparate wurden am Tage ihrer Darstellung optisch untersucht und titriert.

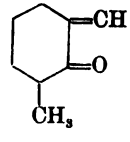
I. Siedep.$_{17}$ = 91°. — $d_4^{20,4}$ = 1,0849; daraus $d_4^{20,5}$ = 1,0848. — d_4^{20} = 1,085. — n_α = 1,50697, n_D = 1,51218, n_β = 1,52774 bei 20,5°. — n_D^{20} = 1,5124.

II. Siedep.$_{18}$ = 83°. — $d_4^{20,8}$ = 1,0870; daraus $d_4^{21,1}$ = 1,0867. — d_4^{20} = 1,088. — n_α = 1,50894, n_D = 1,51412, n_β = 1,52976 bei 21,1°. — n_D^{20} = 1,5146.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O'O''F$		33,21	33,39	0,60
Gef.	I	34,59	34,89	1,18
	II	34,64	34,94	1,19
EM (Mittel)		+1,41	+1,53	+0,59
EΣ	„	+1,11	+1,21	+ 97 %

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
I.	0,2278 g	36,5 ccm	101,0 %	22,7 ccm	62,9 %
	0,2623 „	39,5 „	95,0 „	26,4 „	63,4 „
II.	0,3087 „	48,9 „	99,9 „	29,3 „	59,9 „
	0,4408 „	69,1 „	98,8 „	37,8 „	54,1 „

Oxymethylen-(1)-methyl-(3)-cyclohexanon-(2),

 , 140,10.

Ein vorrätiges Präparat wurde frisch destilliert und dann untersucht. Von den Titrationen wurde das erste Paar sofort, das zweite am folgenden Tage ausgeführt.

Siedep.$_{18}$ = 83—85°. — $d_4^{15,6}$ = 1,0542; daraus $d_4^{15,5}$ = 1,0543. — d_4^{20} = 1,050. — n_α = 1,50072, n_D = 1,50569, n_β = 1,52010, n_γ = 1,53435 bei 15,8°. — n_D^{20} = 1,5030.

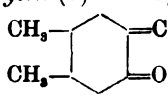
[1]) a. a. O. S. 216.

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O'O''$		37,81	38,01	0,68	1,09
	Gef.	39,13	39,46	1,28	2,20
	EM	+1,32	+1,45	+0,60	+1,11

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,1853 g	24,1 ccm	91,2 %	18,7 ccm	70,7 %
	0,3000 „	38,9 „	90,8 „	27,5 „	64,2 „
Ib.	0,2150 „	25,6 „	88,5 „	18,95 „	61,8 „
	0,2225 „	25,1 „	79,1 „	19,8 „	62,4 „

Oxymethylen-(1)-dimethyl-(4,5)-cyclohexanon-2,



, 154,11.

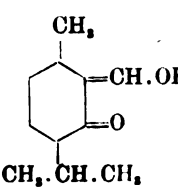
Für dieses Präparat gilt das bei dem vorigen Gesagte.

Siedep.$_{15}$ = 103—105°. — $d_4^{15,8}$ = 1,0258; daraus $d_4^{15,9}$ = 1,0257, — d_4^{20} = 1,022. — n_α = 1,49489, n_D = 1,49950, n_β = 1,51278. n_γ = 1,52562 bei 15,9°. — n_D^{20} = 1,4977.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O'O''$		42,41	42,66	0,74	1,21
	Gef.	43,81	44,15	1,33	2,28
	EM	+1,40	+1,52	+0,59	+1,07

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,2644 g	30,6 ccm	89,2 %	21,3 ccm	62,0 %
Ib.	0,1985 „	23,3 „	90,4 „	18,2 „	70,0 „
	0,1812 „	20,7 „	88,0 „	15,4 „	65,5 „

Oxymethylenmenthon,



, 182,14.

Das benutzte Präparat ist bereits früher[1]) untersucht worden. Kontrollbestimmungen nach erneuter Destillation bewiesen, daß es sich nicht verändert hatte.

Siedep.$_{19}$ = 130—132°. — $d_4^{21,0}$ = 0,9973; daraus $d_4^{20,9}$ = 0,9974. d_4^{20} = 0,998. — n_α = 1,49302, n_D = 1,49715, n_β = 1,50969 bei 20,9°. — n_D^{20} = 1,4976.

[1]) a. a. O. S. 216.

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}O'O''$		51,60	51,87	0,89
Gef.		53,07	53,45	1,52
EM		+1,47	+1,58	+0,63
Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,1953 g	20,8 ccm	97,0 %	14,8 ccm	69,0 %
0,1084 „	11,6 „	97,5 „	8,6 „	72,3 „

III. Gruppe des Acetylacetons.

Acetylaceton, $\left\{\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 \\ CH_3.C(OH):CH.CO.CH_3 \end{matrix}\right\}$, 100,06.

Aus der großen Zahl der mit dieser Verbindung angestellten Versuche, die im allgemeinen gut miteinander übereinstimmten, geben wir hier nur die Beobachtungen wieder, zu denen das vermutlich reinste Präparat gedient hatte. Für die Kontrollbestimmungen (Ib) wurde die Probe nochmals destilliert. Das Präparat siedete bei 137—138° und änderte seine Konstanten beim Aufbewahren nicht.

Ia. $d_4^{16,9} = 0{,}9791$. — $d_4^{20} = 0{,}976$. — $n_\alpha = 1{,}44802$, $n_D = 1{,}45261$, $n_\beta = 1{,}46558$, $n_\gamma = 1{,}47736$ bei 16,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4512$.

Ib. $d_4^{19,8} = 0{,}9752$. — $d_4^{20} = 0{,}975$. — $n_\alpha = 1{,}44677$, $n_D = 1{,}45131$. $n_\beta = 1{,}46420$, $n_\gamma = 1{,}47608$ bei 19,8°. — $n_D^{20} = 1{,}4512$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_8O_2''$		25,18	25,31	0,42	0,67
Gef.	Ia	27,36	27,61	0,93	1,53
	Ib	27,41	27,65	0,92	1,54
EM (Mittel)		+2,21	+2,32	+0,51	+0,87

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,2634 g	44,2 ccm	84,1 %	43,6 ccm	82,8 %
	0,2908 „	48,2 „	82,9 „	48,1 „	82,8 „
Ib.	0,1331 „	21,5 „	80,8 „	21,4 „	80,5 „
	0,1846 „	30,0 „	81,4 „	29,8 „	80,8 „

Propionylaceton, $\left\{\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_3 \\ CH_3.C(OH):CH.CO.CH_2.CH_3 \end{matrix}\right\}$, 114,08.

Das Präparat wurde nach der Vorschrift von Claisen und Ehrhardt[1]) dargestellt und durch sorgfältige fraktionierte Destillation gereinigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1014 (1889).
[1]) a. a.

Digitized by Google

Siedep. = 150—154°, Claisen und Ehrhardt: 158°. — $d_4^{15,6}$ = 0,9633; daraus $d_4^{4,9}$ = 0,9639. — d_4^{20} = 0,959 Claisen und Ehrhardt: 0,949. — n_α = 1,44977, n_D = 1,45391, n_β = 1,46577, n_γ = 1,47686 bei 14,9°. — n_D^{20} = 1,4516.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2$''	29,78	29,93	0,49	0,78
Gef.	31,79	32,04	0,98	1,64
EM	+2,01	+2,11	+0,49	+0,86

Angew. Substanz	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,1900 g	25,3 ccm	76,0 %	24,4 ccm	73,3 %
0,2178 „	29,15 „	76,4 „	28,4 „	74,4 „
0,2588 „	34,2 „	75,5 „	32,7 „	72,2 „
0,2830 „	30,8 „	75,4 „	30,3 „	74,2 „

Methylacetylaceton, $\left\{\begin{matrix} CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3 \\ CH_3.C(OH):C(CH_3).CO.CH_3 \end{matrix}\right\}$, 114,08.

30 g Acetylaceton, 42 g ausgeglühte und fein gesiebte Pottasche und 45 g Jodmethyl wurden in 30 g Aceton auf dem Wasserbad bis zur vollendeten Umsetzung gekocht; ein Verfahren, das uns von Hrn. Claisen empfohlen wurde. Das Filtrat wurde destilliert und das erhaltene Rohprodukt über das Kaliumsalz gereinigt. Die Ausbeute betrug im besten Fall 15 g reines Methylderivat, blieb aber meist darunter. Die Verluste entstehen bei der Reinigung, da die Substanz, worauf uns Hr. Claisen ausdrücklich aufmerksam machte, außerordentlich empfindlich gegen Wasser ist. Bemerkt sei, daß Hr. Claisen beim Arbeiten in größerem Maßstab etwas höhere Ausbeuten erzielen konnte.

Über das Verhalten der Verbindung bei der Destillation und Aufbewahrung ist bereits im allgemeinen Teil berichtet worden. Es folgen hier die experimentellen Belege dafür.

I. Das Präparat wird *als Ganzes* aufgefangen und untersucht:

Siedep.$_{12}$ = 60—65°. — $d_4^{19,4}$ = 0,9769. — d_4^{20} = 0,976. — n_α = 1,44083, n_D = 1,44399, n_β = 1,45305, n_γ = 1,46138 bei 19,4°. — n_D^{20} = 1,4437.

Digitized by Google

Das Präparat wird in *zwei Fraktionen* aufgefangen.

IIa. *Niedrigere Fraktion, sofort untersucht:*

Siedep.$_{13}$ = 60—62°. — $d_4^{20,2}$ = 0,9758. — d_4^{20} = 0,976. — n_α = 1,44123, n_D = 1,44459, n_β = 1,45355, n_γ = 1,46208 bei 20,2°. — n_D^{20} = 1,4447.

IIb. Dieselbe Fraktion, *nach 2 Tagen untersucht:*

$d_4^{22,1}$ = 0,9759. — d_4^{20} = 0,978. — n_α = 1,43952, n_D = 1,44279, n_β = 1,45197, n_γ = 1,46040 bei 22,1°. — n_D^{20} = 1,4437.

IIIa. *Höhere Fraktion, sofort untersucht:*

Siedep.$_{13}$ = 62—65°. — $d_4^{20,1}$ = 0,9762. — d_4^{20} = 0,976. — n_α = 1,43791, n_D = 1,44098, n_β = 1,44957, n_γ = 1,45722 bei 20,1°. — n_D^{20} = 1,4410.

IIIb. Dieselbe Fraktion, *nach 2 Tagen untersucht:*

$d_4^{22,0}$ = 0,9766. — d_4^{20} = 0,978. — n_α = 1,43942, n_D = 1,44259, n_β = 1,45147, n_γ = 1,45971 bei 22,0°. — n_D^{20} = 1,4435.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O_2''$		29,78	29,93	0,49	0,78
Gef.	I	30,83	31,02	0,74	1,24
	IIa	30,89	31,09	0,74	1,25
	IIb	30,78	30,98	0,75	1,26
	IIIa	30,67	30,86	0,71	1,17
	IIIb	30,76	30,95	0,73	1,22

Die zu den einzelnen Proben gehörenden Titrationen sind in der folgenden Tabelle in der entsprechenden Weise bezeichnet.

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
I.	0,3756 g	22,6 ccm	34,3 %	6,3 ccm	9,6 %
	0,3638 „	22,0 „	34,5 „	4,8 „	7,5 „
IIa.	0,1402 „	9,6 „	39,1 „	2,2 „	9,0 „
	0,1962 „	13,6 „	39,5 „	2,6 „	7,6 „
IIb.	0,2688 „	14,55 „	30,9 „	4,0 „	8,5 „
	0,1250 „	7,35 „	33,6 „	2,4 „	11,0 „
IIIa.	0,3203 „	15,4 „	27,4 „	3,8 „	6,8 „
	0,2440 „	11,6 „	27,1 „	2,9 „	6,8 „
IIIb.	0,2577 „	11,3 „	30,8 „	3,6 „	8,0 „
	0,1413 „	7,9 „	31,9 „	2,7 „	10,9 „

Vergleicht man die Zahlen beider Tabellen miteinander, so sieht man, daß sowohl in den Werten der

Digitized by Google

Refraktion wie — und zwar noch deutlicher — in denen der direkten Titration das Anwachsen des Enolgehalts in der niedrigeren, sein Sinken in der höheren Fraktion zum Ausdruck kommt, ebenso die annähernde Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes beim Stehen. Im Zerstreuungsvermögen sind die Unterschiede so gering, daß sie praktisch ohne Bedeutung sind. Daß endlich die indirekte Titration bei derartigen Verbindungen nicht anwendbar ist, tritt gleichfalls klar zutage.

Äthylacetylaceton, $\left\{\begin{matrix}CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3\\CH_3.C(OH):C(C_2H_5).CO.CH_3\end{matrix}\right\}$, 128,10.

Der Körper wurde entsprechend wie das Methylderivat dargestellt. Angewandt wurden: 15 g Acetylaceton, 21 g Pottasche, 26 g Jodäthyl und 15 g Aceton. Die Ausbeuten waren wechselnd, überstiegen aber nicht 5 g an ganz reiner Substanz, da auch in diesem Fall die Reinigung des Rohproduktes ziemlich verlustreich ist.

Wir führen nachstehend die Bestimmungen an den beiden reinsten Präparaten an; das zweite wurde einmal gleich nach der Destillation (IIa) und einmal nach 2 Tagen (IIb) untersucht. Im Gegensatz zu den Beobachtungen am Methylderivat machten sich in diesem Fall keine Unterschiede bemerkbar.

I. Siedep. = 175—179°. — $d_4^{20,1} = 0{,}9531$. — $d_4^{20} = 0{,}953$. — $n_\alpha = 1{,}43659$, $n_D = 1{,}43957$, $n_\beta = 1{,}44747$, $n_\gamma = 1{,}45475$ bei 20,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4396$.

IIa. Siedep.$_{13}$ = 69—70°. — $d_4^{19,0} = 0{,}9531$. — $d_4^{20} = 0{,}952$. — $n_\alpha = 1{,}43785$, $n_D = 1{,}44079$, $n_\beta = 1{,}44897$, $n_\gamma = 1{,}45620$ bei 19,0°. — $n_D^{20} = 1{,}4403$.

IIb. $d_4^{22,2} = 0{,}9529$. — $d_4^{20} = 0{,}955$. — $n_\alpha = 1{,}43811$, $n_D = 1{,}44118$, $n_\beta = 1{,}44967$, $n_\gamma = 1{,}45722$ bei 22,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4421$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_2'$		34,38	34,55	0,56	0,90
Gef.	I	35,18	35,39	0,76	1,27
	IIa	35,27	35,48	0,78	1,28
	IIb	35,29	35,51	0,81	1,33
EM (Mittel)		+ 0,87	+ 0,91	+ 0,22	+ 0,39

Digitized by Google

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
I.	0,3135 g	15,5 ccm	31,7 %	3,2 ccm	6,5 %
	0,3693 „	17,3 „	30,0 „	4,7 „	8,1 „
IIa.	0,2541 „	12,4 „	31,3 „	2,3 „	5,8 „
	0,2774 „	13,3 „	30,7 „	3,0 „	6,9 „
IIb.	0,2949 „	14,3 „	31,1 „	4,6 „	10,0 „
	0,2227 „	10,5 „	30,3 „	3,6 „	10,4 „

Propylacetylaceton, $\left.\begin{matrix}CH_3.CO.CH(C_3H_7).CO.CH_3\\ CH_3.C(OH):C(C_3H_7).CO.CH_3\end{matrix}\right\}$, 142,15.

Der Körper wurde durch 5stündiges Erhitzen von 1 Molg. Kaliumacetylaceton mit $1^1/_2$ Molg. Jodpropyl im Rohr auf 137° erhalten, jedoch war die Ausbeute sehr gering, denn aus 39 g Kaliumsalz erhielt man nur 4—5 g völlig reines Produkt.

Der Körper ist ein farbloses Öl, das unter 11 mm Druck bei 73° siedet.

0,1275 g gaben 0,3147 CO_2 und 0,1100 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
C	67,5	67,4
H	9,9	9,7

Die Substanz wurde einmal sofort nach der Reindarstellung (Ia) und einmal 2 Tage später (Ib) untersucht.

Ia. $d_4^{18,2} = 0{,}9363$. — $d_4^{20} = 0{,}935$. — $n_\alpha = 1{,}43942$, $n_D = 1{,}44369$, $n_\beta = 1{,}45106$, $n_\gamma = 1{,}45831$ bei 18,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4429$.

Ib. $d_4^{18,2} = 0{,}9880$. — $d_4^{20} = 0{,}936$. — $n_\alpha = 1{,}43891$, $n_D = 1{,}44309$, $n_\beta = 1{,}45056$, $n_\gamma = 1{,}45771$ bei 18,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4423$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O_2''$		38,98	39,17	0,63	1,01
Gef.	Ia	39,97	40,30	0,91	1,48
	Ib	39,85	40,18	0,92	1,48
EM (Mittel)		+0,93	+1,07	+0,29	+0,47

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia.	0,2094 g	9,2 ccm	31,2 %	1,7 ccm	5,7 %
	0,2668 „	11,8 „	31,4 „	2,4 „	6,4 „
Ib.	0,2210 „	9,6 „	30,9 „	1,3 „	4,2 „
	0,2325 „	10,5 „	32,1 „	1,65 „	5,0 „

Digitized by Google

IV. Gruppe des Benzoylacetons.

Benzoylaceton, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3\\C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_3\end{matrix}\right\}$, 162,08.

Ein käufliches Präparat wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert. Es siedete unter 14 mm Druck bei 132°.

$d_4^{18,5} = 1{,}0599$; daraus $d_4^{17,8} = 1{,}0560$. — $n_\alpha = 1{,}55845$, $n_D = 1{,}56775$, $n_\beta = 1{,}59597$, $n_\gamma = 1{,}62646$ bei 77,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	44,49	44,80	1,00	1,61
Gef.	49,52	50,20	2,70	4,85
EM	+ 5,03	+ 5,40	+ 1,70	+ 3,24

Für die ersten beiden Titrationen wurde die feste Substanz in absolutem Alkohol bei − 10° gelöst und sofort titriert. Für das zweite Paar wurde das Keton vor dem Auflösen 5 Minuten auf dem Wasserbad im Schmelzfluß erhalten: für das dritte Paar 15 Minuten.

	Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
I.	0,1879 g	23,9 ccm	103,0 %	22,9 ccm	98,8 %
	0,2017 „	25,9 „	104,1 „	24,2 „	97,4 „
II.	0,2955 „	36,0 „	98,8 „	35,8 „	98,2 „
	0,1907 „	23,2 „	98,5 „	22,7 „	96,3 „
III.	0,1464 „	18,0 „	99,7 „	17,6 „	97,5 „
	0,2613 „	31,4 „	97,4 „	30,8 „	95,6 „

Bei der direkten Titration des festen Körpers scheint etwas übertitriert worden zu sein; die Werte der indirekten Titration, die mit K. H. Meyers Beobachtungen gut übereinstimmen, verdienen in diesem Fall den Vorzug. Im übrigen zeigen die Zahlen, daß sich das erwärmte, flüssige Benzoylaceton wesentlich langsamer ketisiert als das Oxymethylendiäthylketon.

Propionylacetophenon, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_3\\C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_2.CH_3\end{matrix}\right\}$, 176,10.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde die von Claisen[1]) für die Synthese des Benzoylacetons gegebene Vorschrift als Vorbild benutzt.

[1]) Diese Annalen **291**, 51 (1896).

Digitized by Google

Zu 9,4 g Natriumdraht in 300 ccm absolutem Äther gab man auf einmal ein Gemisch von 45 g Acetophenon und 96 g Propionsäureäthylester, setzte sofort einen Rückflußkühler auf den Kolben und kühlte von außen, denn schon nach 2—3 Minuten trat eine heftige Umsetzung ein. Nach ihrer Beendigung erwärmte man das Gemisch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, saugte nach dem Erkalten das ausgeschiedene Salz ab, wusch es 3—4 mal gründlich mit Äther und trocknete es an der Luft. Darauf wurde das Salz in Wasser gelöst und die, wenn nötig filtrierte, Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert.

Von zwei so dargestellten Präparaten siedete das eine unter 16 mm Druck bei 149°, das andere unter 13 mm Druck bei 141—144°. Stylos[1]) fand $Siedep._{30-31}$ = 170—172°. Die Ausbeute betrug 7—8 g reines Produkt.

Der Körper wurde einmal sofort nach der Destillation (Ia) und einmal nach 2 Tagen (Ib) untersucht.

Ia. $d_4^{20,0} = 1{,}0774$; Stylos: 1,076. — $n_\alpha = 1{,}57455$, $n_D = 1{,}58400$, $n_\beta = 1{,}61197$, $n_\gamma = 1{,}64247$ bei 20,0°.

Ib. $d_4^{19,7} = 1{,}0794$; daraus $d_4^{19,6} = 1{,}0786$. — $d_4^{20} = 1{,}078$. — $n_\alpha = 1{,}57538$, $n_D = 1{,}58455$, $n_\beta = 1{,}61303$, $n_\gamma = 1{,}64344$ bei 19,6°. — $n_D^{20} = 1{,}5844$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	49,09	49,42	1,07	1,73
Gef. Ia	53,98	54,70	2,84	5,09
Gef. Ib	53,98	54,68	2,85	5,09
EM (Mittel)	+4,89	+5,27	+1,78	+3,36

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
Ia. 0,2657 g	28,0 ccm	92,8 %	27,4 ccm	90,8 %
0,2958 „	31,8 „	94,6 „	30,6 „	91,1 „
Ib. 0,4372 „	46,5 „	93,7 „	45,7 „	92,1 „
0,4046 „	42,9 „	93,4 „	42,5 „	92,5 „

Das Kontrollpräparat lieferte ähnliche Werte.

[1]) Beyer u. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2181 (1887).

Digitized by Google

Butyrylacetophenon,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3 \\ C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_2.CH_2.CH_3 \end{matrix}\right\}, \ 190{,}11.$$

Die Substanz wurde aus 8,5 g Natrium, 100 g Buttersäureäthylester und 41 g Acetophenon bereitet. Da die erste Umsetzung noch stürmischer war als bei der Darstellung des Propionylderivates, konnte man das Gemisch von Keton und Ester nur nach und nach zu dem Natrium setzen; jedoch ließ die Reaktion bald nach und konnte erst durch 6—8stündiges Erwärmen zu Ende geführt werden. Die Ausbeute war sehr gering, denn es wurden schließlich nur 1,5 g reine Substanz gewonnen.

Das Präparat siedete unter 13 mm Druck bei 156° bis 157°; Stylos (a. a. O.) fand $Siedep._{24} = 174°$.

$d_4^{21,0} = 1{,}0478$. — $d_4^{t°} = 1{,}049$; Stylos: 1,056. — $n_\alpha = 1{,}56208$, $n_D = 1{,}57075$, $n_\beta = 1{,}59629$, $n_\gamma = 1{,}62394$ bei 21,0°. — $n_D^{t°} = 1{,}5712$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O_2^{''}F_3$	53,69	54,04	1,14	1,84
Gef.	58,84	59,59	2,92	5,22
EM	+5,15	+5,55	+1,78	+3,38

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,1557 g	14,5 ccm	88,5 %	14,2 ccm	86,7 %
0,3026 „	28,25 „	88,7 „	27,5 „	86,4 „

Isovalerylacetophenon,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_2.CH(CH_3)_2 \end{matrix}\right\}, \ 204{,}13.$$

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung dieser Verbindung waren noch größer als bei der vorigen. Erst nach 2tägigem Erwärmen war die Umsetzung vollendet: die dem Salz anhaftende Mutterlauge war äußerst zäh und ließ sich nur schwer entfernen.

Aus 74 g Acetophenon und 200 g Isovaleriansäureester wurden nur 3 g reine Substanz gewonnen. Der Körper siedete unter 11 mm Druck bei 160—161°; nach Stylos ist $Siedep._{30} = 183—184°$.

Digitized by Google

Die Werte unter Ia wurden gleich nach der Darstellung, die unter Ib nach 2 Tagen erhalten.

Ia. $d_4^{20,1} = 1{,}0307$. — $d_4^{20} = 1{,}031$. — $n_\alpha = 1{,}55232$, $n_D = 1{,}56044$, $n_\beta = 1{,}58492$, $n_\gamma = 1{,}61114$ bei 20,1°. — $n_D^{20} = 1{,}5605$.

Ib. $d_4^{18,2} = 1{,}0329$. — $d_4^{20} = 1{,}031$. — $n_\alpha = 1{,}55321$, $n_D = 1{,}56140$, $n_\beta = 1{,}58605$, $n_\gamma = 1{,}61261$ bei 18,2°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O_2^{\prime\prime}$		58,28	58,65	1,22	1,95
Gef.	Ia	63,31	64,08	3,06	5,46
	Ib	63,26	64,04	3,07	5,50
EM (Mittel)		+5,01	+5,41	+1,85	+3,53

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,1952 g	17,2 ccm	90,0 %	16,9 ccm	86,6 %
0,2444 „	21,2 „	88,6 „	20,9 „	87,4 „

Methylbenzoylaceton, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO.CH_3\\ C_6H_5.C(OH):C(CH_3).CO.CH_3\end{matrix}\right\}$, 176,10.

Präparat von Hrn. Dieckmann.

$d_4^{6,2} = 1{,}0899$. — $d_4^{20} = 1{,}078$. — $n_\alpha = 1{,}53567$, $n_D = 1{,}54062$, $n_\beta = 1{,}55496$, $n_\gamma = 1{,}56778$ bei 6,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5344$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O_2^{\prime\prime}$		49,09	49,42	1,07	1,73
Gef.		50,35	50,74	1,52	2,49
EM		+ 1,26	+ 1,32	+ 0,45	+ 0,76

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,4029 g	2,65 ccm	5,8 %	2,15 ccm	4,7 %[1]
0,4171 „	3,0 „	6,4 %	—	—

V.

Benzoylessigsäuremethylester,

$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.CH_2.CO_2CH_3\\ C_6H_5.C(OH):CH.CO_2CH_3\end{matrix}\right\}$, 178,08.

Käuflichen Ester verwandelte man in das Kupfersalz, krystallisierte dieses aus Benzol um, setzte den Ester durch Ansäuern wieder in Freiheit, trocknete ihn

[1]) Das Gemisch mit Jodkalium war längere Zeit erwärmt [illegible]

Digitized by Google

in ätherischer Lösung über Natriumsulfat und rektifizierte ihn im Vakuum. Die Substanz siedete unter 13 mm Druck bei 151,5—151,8°, was mit anderen Beobachtungen befriedigend übereinstimmt.

$d_4^{15,3} = 1{,}1624$ — $d_4^{20} = 1.158$. — $n_\alpha = 1{,}53610$, $n_D = 1{,}54153$. $n_\beta = 1{,}55708$. $n_\gamma = 1{,}57122$ bei 15,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5394$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O^cO_2^{II}$	46,13	46,44	1,02	1,63
Gef.	47,78	48,18	1,54	2,57
EM	+1,65	+1,74	+0,52	+0,94

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,5297 g	11,7 ccm	19,6 %	11,5 ccm	19,3 %
0,4557 „	9,7 „	19,0 %	—	—

Benzoylessigsäureäthylester, $\begin{Bmatrix} C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.C(OH):CH.CO_2C_2H_5 \end{Bmatrix}$, 192,10.

Das Präparat wurde wie das Methylderivat dargestellt und gereinigt. Es siedete unter 18 mm Druck bei 163°; in Übereinstimmung damit war früher $Sdp._{18} = 158°$ gefunden worden.

$d_4^{15,4} = 1{,}1202$. — $d_4^{20} = 1{,}116$. — $n_\alpha = 1{,}52647$, $n_D = 1{,}53165$, $n_\beta = 1{,}54664$, $n_\gamma = 1{,}56053$ bei 15,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O^cO_2^{II}$	50,73	51,07	1,09	1,74
Gef.	52,68	53,11	1,67	2,81
EM	+1,95	+2,04	+0,58	+1,07

Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,5158 g	11,4 ccm	21,2 %	10,4 ccm	19,4 %
0,5644 „	12,4 „	21,2 „	11,9 „	20,25 „

Äthylbenzoylessigsäureäthylester,

$\begin{Bmatrix} C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.C(OH):C(C_2H_5).CO_2C_2H_5 \end{Bmatrix}$, 220,13.

Ein bereits früher optisch untersuchtes Präparat wurde frisch destilliert und dann titriert; auch wurden zur Kontrolle die spektrochemischen Konstanten nochmals bestimmt.

Digitized by Google

$d_4^{14,6} = 1,0713$; daraus $d_4^{14,9} = 1,0711$. — $d_4^{20} = 1,066$. — $n_\alpha = 1,50582$, $n_D = 1,50972$, $n_\beta = 1,52122$ bei 14,9°. — $n_D^{20} = 1,5074$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O{\cdot}O_2'''_3$		59,92	60,30	1,23
Gef.		61,04	61,44	1,56
EM		+1,12	+1,14	+0,33
Angew. Subst.	$^n/_{10}$-Br	Enol (dir.)	$^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	Enol (indir.)
0,1465 g	0,55 ccm	4,1 %	0,1 ccm	0,8 %
0,1542 „	0,65 „	4,6 „	0,1 „	0,8 „

Geschlossen am 9. Oktober 1921.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau.]

I. 7,9-Dialkyl-desoxyharnsäuren;

von *Heinrich Biltz.*

(Eingelaufen 6. Oktober 1920.)

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) wurde gezeigt, daß die Boehringersche Entschwefelung mit salpetriger Säure ein ausgezeichnetes Mittel ist, 9-Alkyl-8-thioharnsäuren zu entschwefeln, wobei glatt *Xanthine* erhalten werden, die in Stellung 9 alkyliert sind. Das weckte den Wunsch, die 7,9-Dialkyl-8-thioharnsäuren der gleichen Reaktion zu unterwerfen und festzustellen, in welcher Weise sie sich verhalten. Xanthine konnten sich dabei jedenfalls nicht bilden, da die Besetzung der beiden Stickstoffatome in Stellung 7 und 9 mit Alkylen das Entstehen einer Doppelbindung nach 8 hin unmöglich machte. Möglich erschien, daß der oxydierende Einfluß der salpetrigen Säure zu einem Ersatze des Schwefelatoms durch Sauerstoff führte und 7,9-Dialkylharnsäuren ergäbe. Das wäre ein ganz erwünschtes Resultat gewesen, weil 7,9-Dimethylharnsäure nur auf weitem Umwege gewonnen wird, und andere 7,9-Dialkylharnsäuren auf dem gleichen Wege kaum erhältlich erscheinen; jedenfalls nicht solche mit verschiedenen Alkylen an den beiden Stellen.

Die Versuche nahmen aber einen völlig anderen Verlauf. Wohl gelang es glatt, den Schwefel herauszuoxydieren und als Schwefelsäure nachzuweisen. Aber es entstand keine Dialkylharnsäure, sondern das salzsaure Salz einer verhältnismäßig starken Base, die in verschiedenen Beziehungen den Xanthinen ähnelte. In der Gesamtzusammensetzung erwies sie sich — wie es

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, diese Annalen **423**, 200 (1921).

Digitized by Google

auch bei den Xanthinen der Fall ist — um ein Sauerstoffatom ärmer als die entsprechenden Dialkylharnsäuren. Da hier ein neuer Typus von Stoffen vorliegt, wurde für sie der neue Name „*Desoxyharnsäuren*“ gewählt.

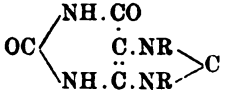
Noch ein zweiter Weg, der ebenfalls in glatter Umsetzung zu den Desoxyharnsäuren führt, wurde gefunden. Ihre Salze der Polyjodwasserstoffsäuren, namentlich der Trijodwasserstoffsäure HJ_3 entstanden bei Einwirkung von Jod auf ein wäßriges Gemisch von Natriumhydrocarbonat und dem Natriumsalze der 7,9-Dialkyl-8-thioharnsäure. Da diese polyjodwasserstoffsauren Salze, soweit die Zahl und Größe ihrer Alkyle nicht beträchtlich ist, sich in Wasser sehr wenig lösen, war die Ausbeute vortrefflich; auch erwiesen sie sich in mehreren Fällen brauchbar zum Niederschlagen höher alkylierter und deshalb leichter löslicher Desoxyharnsäuren aus ihren Lösungen, und zur Trennung von anderen in der Lösung vorhandenen Stoffen. Wurde Schwefeldioxyd in das Gemisch der polyjodwasserstoffsauren Salze mit Wasser geleitet, so trat Entfärbung ein, und aus den eingeengten Lösungen krystallisierten die jodwasserstoffsauren Salze aus. Mit Bleioxyd wurden aus ihnen die freien Desoxyharnsäuren erhalten.

Die 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure löste sich in siedendem Wasser und Eisessig reichlich; in anderen Lösungsmitteln kaum. Die Löslichkeiten waren höher bei den höher alkylierten Desoxyharnsäuren. In saurer Lösung erwiesen sie sich als recht beständig, sowohl Oxydations- als auch Reduktionsmitteln gegenüber. Sie waren ziemlich starke Basen, deren Salze mit starken Mineralsäuren keine Neigung zu hydrolytischer Spaltung zeigten.

In ihrem Aufbau müssen die Desoxyharnsäuren der entsprechenden Harnsäure nahe stehen. Dafür spricht, daß sie auf zweierlei Weise aus den Thioharnsäuren zu gewinnen sind. Ferner spricht dafür, daß sie durch . brauchen mit Chlorwasser und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak die Murexidprobe geben, also den

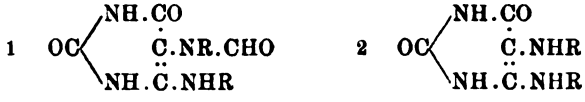
Digitized by Google

Pyrimidinring der Harnsäuren enthalten. Und schließlich, daß sie in die zugehörigen 7,9-Dialkylharnsäuren übergeführt werden können. Als besonders zweckmäßig erwies sich hierfür, das polyjodwasserstoffsaure Salz mit doppeltnormaler Natronlauge schnell aufzukochen; beim Ansäuern der Lösung scheidet sich dann die Dialkylharnsäure in rund 50 Proz. der berechneten Menge ab. An dem Vorhandensein des Gerüstes



ist hiernach nicht zu zweifeln.

Weitere Stützen für diese Anschauung lieferte der Abbau in alkalischer Lösung. Beim Aufkochen mit Laugen, zweckmäßig mit Bariumhydroxydlösung wurde in fast quantitativer Ausbeute ein Stoff erhalten, der um ein Mol. Wasser reicher als die Desoxyharnsäure war. Eine nähere Untersuchung ergab, daß er als Formylderivat eines Di-alkamino-uracils[1]) (1) aufzufassen ist. Durch Erhitzen mit Salzsäure wurde Formyl abgespalten, und die freie Base (2) erhalten.



Solche Diamino-uracile sind durch die Untersuchungen W. Traubes[2]) bekannt geworden. Sie waren ihm wichtige Zwischenstufen für seine Harnsäure- und Xanthinsynthesen. Bei unseren Stoffen ist neu, daß sie Alkyle an den beiden dem Ringsysteme nicht zugehörenden Stickstoffatomen tragen; der Weg der Traubeschen Synthese führt nicht zu ihnen.

Über die Gewinnung solcher Diamino-uracile aus Harnsäuren haben wir nur eine kurze Angabe im D.R.P.

---

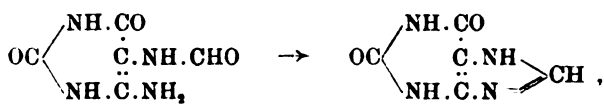
[1]) Über die Stellung des Formyls vgl. W. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3036, 3042 (1900).

[2]) W. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1371, 3035 (1900).

Digitized by Google

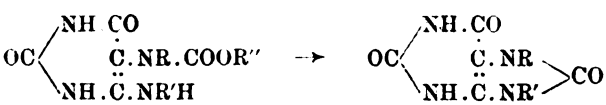
126797 von C. F. Boehringer & Söhne[1]) im Jahre 1902 gefunden, wonach Di-acetylamino-uracil beim Erhitzen von Harnsäure mit Essigsäureanhydrid entstehen soll. Da durch Verseifung nur das eine Acetyl abgespalten wird, sind Zweifel an der Formulierung berechtigt. Eine nähere Untersuchung der Umsetzung ist im Gange.

Die neuen Alkamino-uracile konnten durch Erhitzen mit Ameisensäure wieder in die Formylverbindungen verwandelt werden. Interessant ist, daß diese bei höherer Temperatur glatt 1 Mol. Wasser verlieren und die 7,9-Dialkyl-desoxyharnsäuren zurück ergeben. Diese Wasserabspaltung entspricht völlig der Traubeschen Xanthinsynthese:



und beweist, daß unsere Desoxyharnsäuren in allernächster Beziehung zu den Xanthinen stehen müssen.

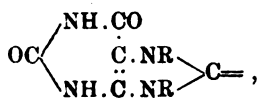
Auch mit Chlorameisensäureestern setzten sich die Di-alkamino-uracile zu Monourethanen um. Und diese ließen sich auf dem von Traube gefundenen Wege in die 7,9-Dialkylharnsäuren überführen:



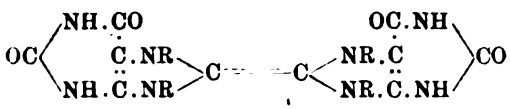
Diese Erfahrungen bestätigen, daß das Gerüst der Atome in den Desoxyharnsäuren und den Harnsäuren gleich ist; und ferner, daß die Desoxyharnsäuren den Xanthinen sehr nahe stehen. Sie lassen aber die Frage nach der Absättigung und Verteilung der Bindungen immer noch offen. Nahe liegt der Gedanke, daß sich beim Entstehen der Desoxyharnsäuren zwei Reste

[1]) C. F. Boehringer & Söhne, D.R.P. 126797; Zentralbl. 1902, I, 80.

Digitized by Google



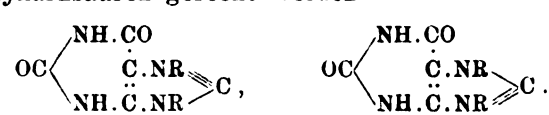
wie sie sich bei Herausnahme des Schwefels aus den Thioharnsäuren zunächst bilden, miteinander vereinen zu



Dagegen spricht aber die glatte Aufspaltung der Desoxyharnsäuren zu den Formylverbindungen. Dagegen spricht ferner die Unfähigkeit der Desoxyharnsäuren Halogen anzulagern oder sich in einfacher Weise zu den Dialkylharnsäuren oxydieren zu lassen. Dagegen sprechen schließlich, und zwar entscheidend die Ergebnisse der Molekelgewichtsbestimmungen, die bei mehreren Desoxyharnsäuren eindeutig eine solche Verdoppelung ausschließen.

Möglich erscheint des weiteren, daß die Desoxyharnsäuren in Stellung 8 ein ungesättigtes, nur mit zwei Bindungen beanspruchtes Kohlenstoffatom enthalten. Auch diese Formulierung befriedigt nicht und wäre nur ein Notbehelf. Hauptsächlich ist gegen sie anzuführen, daß sie eine leichtere Aufnahme von Halogen oder Sauerstoff in Stellung 8 erfordern würde, die den Desoxyharnsäuren abgeht.

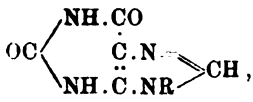
Dagegen erscheint eine Absättigung der Bindungen möglich, wenn man das eine Stickstoffatom im Glyoxalinsysteme fünfwertig annimmt. Es ergeben sich die folgenden zwei Formulierungen, die den Eigenschaften der Desoxyharnsäuren gerecht werden

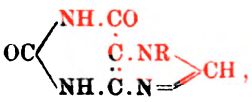


Von ihnen sei die zweite bevorzugt, weil in ihr die mehrfache Bindung ebenso wie beim gewöhnlichen Xanthine an Stelle $\Delta^{8,9}$ steht.

Digitized by Google

Die Formeln entsprechen den Formeln der $\Delta^{7,8}$-Isoxanthine und der $\Delta^{8,9}$-Xanthine





bringen also die nahe Beziehung beider Stoffklassen in erwünschter Weise zum Ausdrucke: zumal die vergleichbare Bildung bei der Entschweflung der 8-Thioharnsäuren, wobei zunächst ein Zwischenprodukt mit einem zweifach ungesättigten Kohlenstoffatome in Stellung 8 entsteht. Ist an einem benachbarten Stickstoff Wasserstoff vorhanden, so wandert dieser an dem Kohlenstoff nach 8, und Xanthine entstehen. Fehlt aber solcher, so erfolgt Absättigung der Valenzen zwischen dem Kohlenstoff und dem einen Stickstoff. Unsere Formel entspricht der einen der in Betracht kommenden Formeln der Isocyanide R—N⋮C, bei der ebenfalls fünf Wertigkeiten des Stickstoffs an Kohlenstoff abgesättigt gedacht werden. Nur besteht der Unterschied, daß bei der Isocyanidformel vier, bei uns aber drei Bindungen des Stickstoffs an ein und dasselbe Kohlenstoffatom führen.

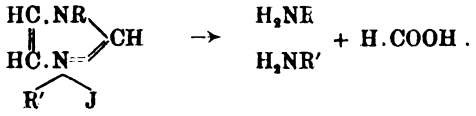
Der vorgetragenen Formulierung ist zunächst eine gewisse Willkür nicht abzusprechen. Es liegen aber Tatsachen vor, die sie weniger willkürlich erscheinen lassen. Auffällig ist nämlich — und in der Chemie der Harnsäuren bisher kaum beobachtet — die sehr eigenartige leichte Aufspaltbarkeit der Desoxyharnsäuren mit Laugen.

Eine vergleichbare Aufspaltung zeigen die Halogenalkylanlagerungsprodukte der 1-Alkylimidazole[1]) beim Kochen mit starker Lauge, wobei Ameisensäure abgelöst

[1]) F. Rung u. M. Behrend, diese Annalen 271, 34 (1892). — O. Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 535 (1883). — A. Pinner u. R. Schwarz, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2444ff. (1902). — V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie 2, III. Teil, 440, 444 (1916).

Digitized by Google

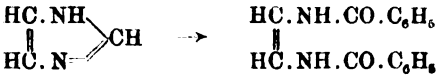
wird, und die beiden Stickstoffatome als Alkamine austreten



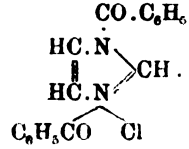
Im Gegensatze dazu sind die Imidazole selbst gegen Laugen sehr beständig.

In gleichem Maße entspricht die von O. Fischer[1]) besonders eingehend untersuchte Alkylierung der Benzimidazole mit Alkyljodid und Lauge. Folgende Formeln geben die Umsetzung wieder:

Als drittes Beispiel sei die Benzoylierung der Imidazole[2]) nach Schotten-Baumann angeführt. Dabei geht Imidazol schon bei niederer Temperatur in Dibenzoylaminoäthylen über:



Als Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich ein Anlagerungsprodukt einer Molekel Benzoylchlorid an die Monobenzoylverbindung[3]):



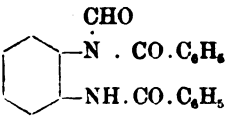
[1]) Z. B. O. Fischer u. E. Fussenegger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 936 (1901). — O. Fischer u. M. Rigaud, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4202 (1901); **35**, 1258 (1902). — O. Fischer u. W. Hess, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3967 (1903).

[2]) E. Bamberger u. B. Berlé, diese Annalen **273**, 351 (1892).

[3]) O. Gerngroß, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1913 (1913).

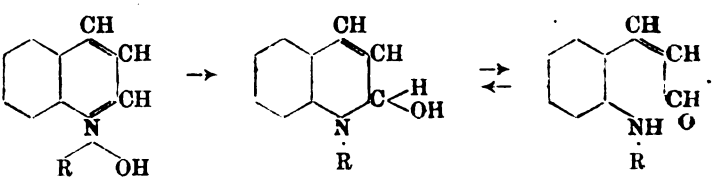
Digitized by Google

Beim Abbau des Benzimidazols wurde die Formylverbindung



gefaßt.[1])

Auch in der Chinolin- und Isochinolinreihe ist ein vergleichbares Verhalten beobachtet worden: Alkylchinoliniumhalogenide setzen sich mit Alkalien zu Alkylchinoliniumhydroxyden um, die aber bald in Pseudoammoniumbasen und dann — wahrscheinlich — in o-Alkaminozimmtaldehyde übergehen; die letzte Umsetzung ist wohl umkehrbar:[2])



Über ganz ähnliche Umsetzungen, die bei der Benzoylierung des Chinolins und Benzthiazols auftreten, hat Reissert[3]) eingehende Untersuchungen angestellt und gezeigt, daß Zimmtaldehydderivate bei der Aufspaltung entstehen.

Gemeinsam ist allen diesen Aufspaltungsreaktionen, daß das sich ablösende[4]) *Stickstoffatom fünfwertig ist.* Offenbar liegt eben darin ein Moment der Schwächung von Kohlenstoff–Stickstoffbindungen. In seiner einfachsten Form

---

[1]) O. Gerngroß, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1913 (1913).

[2]) Z. B. W. Roser, diese Annalen **272**, 221 (1893). — J. Gadamer, Archiv f. Pharmacie **243**, 12 (1905); **246**, 89 (1908). — H. Kaufmann u. P. Stüblin, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 680 (1911).

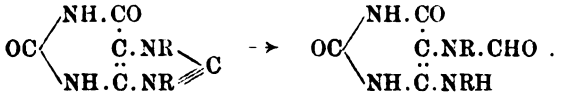
[3]) A. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3415 (1905).

[4]) Nicht endgültig ist die Frage entschieden, ob die Verbindung mit dem fünfwertigen Stickstoffatome *unmittelbar* aufspaltet, oder ob sie zunächst in eine Pseudoform, wie solche eben bei den Chinolinverbindungen formuliert wurde, übergeht, die ihrerseits die Aufspaltung erfährt.

Digitized by Google

tritt diese Erscheinung bei den Tetraalkylammoniumhydroxyden[1]) zutage, die beim Erhitzen in Trialkamin und Alkohol zerfallen, und bei den Tetraalkylammoniumhalogeniden[2]), aus denen beim Kochen mit Lauge Trialkylamin erhalten wird. Ferner bei dem bekannten Hofmannschen Abbau cyclischer Basen. Weiterhin bei der v. Braunschen[3]) Spaltung tertiärer Basen mit Bromcyan, bei der als erste Stufe der Umsetzung eine Zusammenlagerung beider Stoffe zu einem Trialkylcyanammoniumbromid statthat.

Ich sehe in diesen Beziehungen eine sehr wesentliche Begründung für unsere Formulierung der Desoxyharnsäuren mit einer dreifachen Bindung zwischen einem Stickstoffatome und dem in Stellung 8 stehenden Kohlenstoffatome und formuliere die Aufspaltung:



Sie scheint mir einleuchtender als eine ebenfalls in Erwägung gezogene Formulierung, nach der die gesamte Valenz des Kohlenstoffatoms 8 sich auf die beiden Stickstoffatome in Stellung 7 und 9 verteilt, wobei man diese beiden letzteren miteinander gebunden ansehen kann.

Einer pharmakologischen Untersuchung wurde die verhältnismäßig leicht in Wasser lösliche 7,9-Diäthyldesoxyharnsäure unterworfen. Herr Prof. J. Pohl in Breslau berichtet darüber freundlichst, daß der Stoff beim Kaninchen weder den Blutdruck verändert noch einen diuretischen Effekt herbeigeführt habe.

---

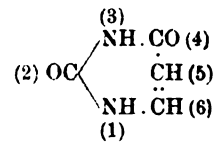
[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 494 (1881).

[2]) Ad. Claus u. H. Howitz, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1324 (1884). — Ad. Claus u. H. Hirzel, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2785 (1886).

[3]) J. von Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1438 (1900).

Digitized by Google

Zur Bezifferung der Stellen im Uracil wurde das in den Werken der deutschen chemischen Sammelliteratur verwendete Schema



benutzt, trotzdem die von C. F. Boehringer & Söhne[1]) vorgeschlagene Zählung, nach der am anderen Stickstoffatome begonnen wird, die nahen Beziehungen des Uracils zur Harnsäure klar zum Ausdruck bringt und deshalb wesentliche Vorteile bieten würde.

II. 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure:

von *Heinrich Biltz* und *Hans Bülow.*

Als Ausgangsmaterial diente 7-Methyluramil, das nach der vor einigen Jahren veröffentlichten Vorschrift von H. Biltz und M. Heyn[2]) leicht zugänglich ist.

7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure.

Eine Lösung von 20 g 7-Methyluramil, das zunächst mit 40 cm³ Wasser angerührt war, in 100 cm³ 2n-Natronlauge wurde mit 10,4 g Methylsenföl (1,1 Mol) 12 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Dabei wurde das Methylsenföl völlig verbraucht. Beim Ansäuern des Filtrates mit 100 cm³ konz. Salzsäure schieden sich unter sehr starker Schaumbildung 21 g 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure ab, die nach mehrstün-

[1]) C. F. Boehringer & Söhne, Zentralbl. 1902, I, 81.
[2]) H. Biltz u. M. Heyn, diese Annalen 413, 46 (1916).

Digitized by Google

digem Kühlen durch Eis abgesogen, mit Wasser und dann reichlich mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Schaumbildung wurde durch Zugabe von etwas Alkohol verringert. Durch Aufkochen der Mutterlauge konnte noch etwa 1,5 g 7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure zur Abscheidung gebracht werden. Das Rohprodukt der Dimethylthiopseudoharnsäure wurde aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert: derbe, vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; oft Doppelpyramiden. Kleine Mengen können auch aus Alkohol umkrystallisiert werden, wozu etwa 250 Tle. Alkohol erforderlich sind; doch muß die Lösung zur Krystallabscheidung stark eingekocht werden. Sintern von etwa 215° ab. Schmelzp. 224° (k. Th.) unter geringer Bräunung; bei weiterer Temperatursteigung erfolgte Aufschäumen.

0,1020 g gaben 0,1370 CO_2 und 0,0472 H_2O.
0,1298 g „ 28,2 cm³ Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}O_2N_4S$	Gef.
C	36,5	36,6
H	4,4	5,2
N	24,3	24,7

Der Stoff löste sich in wäßriger Ammoniaklösung reichlich und kam beim Ansäuern wieder heraus; die ammoniakalische Lösung färbte sich beim Stehen an der Luft bald rot. Er löste sich ferner in etwa 30 Tln. Wasser von 60°; wenig in Alkohol, Essigsäure, kaltem Wasser; und kaum in Benzol, Chloroform, Essigester, Äther. Murexidreaktion trat ein.

Bemerkenswert ist die auffallend große Neigung, zum Harnsäuresysteme zusammenzuschließen. Schon beim Kochen der wäßrigen Lösung findet das statt: schneller in Gegenwart starker Säuren.

7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure.

5 g 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure wurde mit 50 cm³ 10 prozentiger Salzsäure 10 Minuten gekocht. Dann wurde mit Eis gekühlt und abgesogen. Ausbeute

Digitized by Google

4,5 g. Farblose, zugespitzte, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln. Kleine Mengen können aus viel Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzp. gegen 362° (nicht korr.) unter Zersetzung und tiefer Bräunung, die schon etwas vorher einsetzt; der Zersetzungspunkt wechselt etwas mit der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung.

0,1332 g gaben 0,1929 CO_2 und 0,0523 H_2O.
0,1384 g „ 32,1 cm³ Stickgas bei 20° und 752 mm Druck

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4S$	Gef.
C	39,6	39,5
H	3,8	4,4
N	26,4	26,2

Der Stoff löst sich in Wasser sehr wenig; bei Siedehitze ist etwa die 600fache Menge erforderlich; noch weniger löst er sich in Alkohol. Murexidreaktion trat nicht ein, ebensowenig wie bei den meisten analogen Thioharnsäuren.

Zur präparativen Darstellung des Stoffes ist er nicht erforderlich, die 7,9-Dimethylthiopseudoharnsäure zu isolieren; es genügt, die aus 7-Methyluramil und Methylsenföl erhaltene Lauge mit 60 cm³ konz. Salzsäure anzusäuern und kurze Zeit zu kochen. Beim Abkühlen scheidet sich die 7,9-Dimethylthioharnsäure ab. So erhielten wir aus 20 g 7-Methyluramil 23 g 7,9-Dimethylthioharnsäure.

Die 7,9-Dimethyl-thioharnsäure vermag *Anlagerungsprodukte* zu geben. Als ein Gemisch von 0,5 g mit 1,5 g Jod und 80 cm³ Eisessig $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht wurde, schied sich aus dem Filtrate reichlich 1 g braune Nädelchen ab, die etwa 77,3 Proz. Jod enthielten. Beim Auswaschen mit siedendem Äther ging der Jodgehalt auf 65,0 Proz. herab (0,1555 g gaben 0,1010 g J); ber. für $C_7H_8O_2N_4S, J_3$ 64,0 Proz. J. Ob ein solches Trijodid wirklich besteht, ist nicht ganz sicher; denn bei weiterem, andauerndem Auskochen mit Äther sank der Jodgehalt weiter. Umkrystallisieren des schließlicher haltenen, hellen Rückstandes mit Wasser oder Auskochen mit Alkohol lieferte Dimethylthioharnsäure.

Digitized by Google

Eine ähnliche jodreiche Verbindung entstand, als eine heiße, wäßrige Dimethylthioharnsäurelösung mit Kaliumjodjodidlösung versetzt wurde. Auch diese Krystalle gaben an heißen Äther oder leichter an Alkohol Jod ab. Ob ein Kaliumtrijodid-Anlagerungsprodukt vorlag, wie ein solches bei der 7-Äthyl-9-methylthioharnsäure nachgewiesen wurde, ist nicht geprüft.

7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure.

A. Nach der Nitritmethode.

In ein durch ein Rührwerk lebhaft bewegtes Gemisch von 20 g 7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure und 160 cm³ halbkonz. Salzsäure wurde langsam 50 g fein zerriebenes Natriumnitrit, anfangs zu sehr kleinen Anteilen, eingetragen. Zunächst entwichen ziemlich reichlich Stickoxyde; die Masse verdickte sich, wurde bald aber wieder dünnflüssig. Auch wurde etwas Wärme frei. Der Bodenkörper färbte sich gelb, hellte sich dann auf und wurde gegen Ende der Umsetzung wieder farblos. In etwa $1^1/_2$ Stunde war alles Nitrit eingetragen. Anstelle der Dimethylthioharnsäure schwebten jetzt sehr feine, seideglänzende Nädelchen in der Flüssigkeit. Nun wurde mit Eis gekühlt, dann abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Es lag ein salzsaures Salz vor. Zur Gewinnung der freien Base wurde es in 125 cm³ siedendem Wasser gelöst, und eine konz. heiße Lösung von 10 g Natriumacetat zugegeben. Beim Erkalten schied sich die 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure als feine Nädelchen aus. Ausbeute 12 g. Das Rohprodukt wurde aus der 25 fachen Menge Wasser umkrystallisiert, wobei ebenfalls zu Büscheln vereinigte, feine Nädelchen kamen. Wurde zur heißen, wäßrigen Lösung gleich viel Alkohol gesetzt, so schieden sich beim Abkühlen schöne, glänzende, farblose, meist rechteckige, dünne Blättchen aus.

0,1104 g gaben 0,1899 CO_2 und 0,0457 H_2O.

0,2304 g verbrauchten nach der Kjehldahl-Methode 51,1 cm³ $^n/_{10}$-Schwefelsäure.

Digitized by Google

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$	Gef.
C	46,6	46,9
H	4,5	4,6
N	31,1	31,1

Bestimmung des Molekelgewichts: 0,1007 g gab in 31,86 g Wasser die Erniedrigung 0,034°; 0,1193 g in 35,04 g Wasser die Erniedrigung 0,040°.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$	Gef.	
Mol	180	177	162

Es sei bemerkt, daß in Eisessiglösung Werte für das Molekelgewicht erhalten wurden, die bis um die Hälfte höher waren.

7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure löste sich in siedendem Wasser mit der Löslichkeit rund 4. Auch in Eisessig löste sie sich ziemlich reichlich; wenig dagegen in kaltem Wasser und den sonstigen üblichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen trat bei 385° (nicht korr.) Zersetzung unter Aufschäumen und Braunschwarzfärbung ein. Der Stoff besaß einen eigenartigen süßlichen, etwas an Alaun erinnernden Geschmack.

7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure ist in saurer Lösung gegen Oxydations- und Reduktionsmittel recht beständig. Sie wird durch Salzsäure und Kaliumchlorat oder durch Einleiten von Chlor in ihr Gemisch mit Wasser bei Zimmertemperatur nur wenig, in ihr Gemisch mit Eisessig gar nicht angegriffen; es entsteht das salzsaure Salz. Wurde mit Chlorwasser zweimal auf dem Wasserbade abgeraucht, so blieb ein alloxanhaltiger Rückstand, der mit Ammoniak eine kräftige Murexidreaktion zeigte. Durch Abrauchen mit Salpetersäure konnte keine Murexidreaktion erreicht werden. In Gegenwart von Alkoholen wirkte Chlor nur wenig oder überhaupt nicht ein. Siedende Chromsäuremischung oxydierte langsam; Dimethylparabansäure entstand dabei nicht. Starkes Wasserstoffsuperoxyd wirkte in Eisessiglösung nicht ein; ebensowenig Brom in Gegenwart von Eisessig oder Chloroform. Durch konz. Jodwasserstoffsäure ließ sie sich auch bei Wasserbadtemperatur nicht reduzieren.

Digitized by Google

Gegen starke Basen ist sie weniger beständig: sie wird aufgespalten. Schwächere Basen wie Ammoniak oder Natriumcarbonat wirken nicht ein. Methyljodid lagerte sich bei 100—130° nicht an.

7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure ist eine ausgeprägte Base, die mit starken Säuren wohlbeständige Salze gibt. Solche Salze ließen sich, ohne hydrolytisch gespalten zu werden, aus Wasser umkrystallisieren. Damit hängt zusammen, daß ihr Säuregehalt sich nicht durch acidimetrische Titration ermitteln läßt.

Salzsaures Salz. Beim Abkühlen einer Lösung von 0,5 g Dimethyl-desoxyharnsäure in 10 cm³ halbkonz. Salzsäure schieden sich 0,5 g lange, zugespitzte, seideglänzende Nädelchen ab. Sie ließen sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sinterte das Salz von etwa 330° und schäumte bei 345—350° (langes Thermometer) unter Dunkelfärbung auf.

0,1556 g gaben 0,1012 AgCl.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$, HCl	Ger.
HCl	16,8	16,5

Überchlorsaures Salz. 0,3 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure löste sich beim Übergießen mit 3 cm³ einer auf etwa 50° erwärmten, starken Überchlorsäurelösung. Beim Abkühlen kamen bald gestreckte, domatisch endigende, glänzende Blättchen. Es wurde mit Eis gekühlt, abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0,4 g. Das Salz sinterte von etwa 260° ab und zersetzte sich bei 270° (k. Th.) unter langsamem Aufschäumen. Es zeigte sich keine Neigung zu explosionsartiger Zersetzung.

0,2148 g gaben nach Dennstedt 0,0265 Cl.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$, $HClO_4$	Gef.
$HClO_4$	35,8	35,0

Saures schwefelsaures Salz. Eine warme Lösung von 0,5 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure in 2 cm³ 20prozentiger Schwefelsäure wurde mit 5 cm³ Alkohol versetzt. Beim Abkühlen kamen 0,6 g rhombische Täfelchen. Das Salz

Digitized by Google

löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr reichlich in Wasser. Beim Erhitzen im Röhrchen wurde bei 260° (k. Th.) Sintern und bei 265° Aufschäumen unter Bräunung beobachtet.

0,1961 g gaben 0,1594 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4, H_2SO_4$	Gef.
H_2SO_4	35,3	34,2

Salpetersaures Salz. 0,5 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure löste sich bei gelindem Erwärmen in einem Gemische von 5 cm^3 Wasser und 2 cm^3 konz. Salpetersäure. Beim Kühlen mit Eis und Versetzen mit gleich viel Alkohol kamen 0,6 g rechteckige Blättchen. Beim Erhitzen im Röhrchen schäumte der Stoff bei etwa 205° (k. Th.) rasch auf; es hinterblieb eine feste, bräunliche Masse, die sich bei weiterer Temperatursteigerung unter Schwarzfärbung und allmählich einsetzendem Aufschäumen weiter zersetzte. Das Nitrat löste sich in Wasser auch bei Zimmertemperatur leicht.

0,2535 g gaben 0,3598 Nitronnitrat.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4, HNO_3$	Gef.
HNO_3	25,9	23,8

Jodwasserstoffsaures Salz. 2 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure wurde kurze Zeit mit 5 g rauchender Jodwasserstoffsäure, die durch eine Spur Phosphoniumjodid entfärbt war, auf dem Wasserbade erhitzt. Es entstand ein farbloser Krystallbrei. Nach Verdünnen mit Alkohol und Kühlen mit Eis wurde abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 3 g. Das Salz ließ sich, ohne Veränderung zu erfahren, aus der gleichen Menge siedenden Wassers umkrystallisieren. Zweckmäßig wird ein wenig Schwefligsäurelösung hinzugesetzt, um Bildung des im folgenden beschriebenen Polyjodids zu verhindern. Rechteckige Täfelchen. Von 315° (k. Th.) ab Sintern; dann beginnende Zersetzung; und gegen 350° (k. Th.) Aufschäumen unter Schwarzbraunfärbung.

0,2075 g gaben 0,1557 AgJ.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4, HJ$	Gef.
HJ	41,5	40,9

Digitized by Google

Zur Spaltung des Salzes wurde eine Lösung von 1 g in 100 cm^3 Wasser unter Schütteln so lange mit Bleicarbonat versetzt, bis ein neu eingetragener Anteil sich nicht mehr gelb färbte. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von Resten Blei befreit und eingeengt. Es krystallisierte 0,5 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure, die an Krystallform, Zersetzungspunkt und Geschmack erkannt wurde.

Polyjodwasserstoffsaures Salz. Das jodwasserstoffsaure Salz vermag zwei Atome Jod aufzunehmen, wobei es in ein in Wasser sehr wenig lösliches, braunes Polyjodid übergeht. Zu seiner Herstellung wurde eine Lösung von 1 g jodwasserstoffsaurem Salze in 30 cm^3 Wasser so lange mit Kaliumtrijodidlösung versetzt, als ein erneuter Zusatz eine weitere Fällung hervorrief. Dann wurden die feinen, braunschwarzen Nädelchen abgesogen und mit Wasser, Alkohol und viel Äther gewaschen; der Äther lief schließlich fast farblos ab. Ausbeute 1,3 g.

0,1527 g gaben 0,0867 CO_2, 0,0266 H_2O und 0,1026 J.
0,1996 g gaben 17,9 cm^3 Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$, HJ_3	Gef.
C	14,9	15,5
H	1,6	1,9
N	10,0	10,2
J	67,8	67,2

Das Salz löste sich in Wasser sehr wenig; mehr in Alkohol; reichlich und ersichtlich ohne Zersetzung in Eisessig und besonders in Aceton. Der Zersetzungspunkt lag zwischen 180 und 210°, wobei Aufschäumen und Schwarzfärbung erfolgte. Wird in ein Gemisch von 5 g des trijodwasserstoffsauren Salzes und 30 cm^3 Wasser Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung geleitet, so erfolgt Reduktion. Beim Aufkochen löst sich fast alles, und beim Abkühlen krystallisiert das jodwasserstoffsaure Salz aus; so wurden 2,5 g erhalten, ber. 2,75 g.

Für die Auffassung, daß ein trijodwasserstoffsaures Salz vorliegt, spricht die Erfahrung, daß der Stoff sich aus 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure und Jod allein weder

Digitized by Google

in wäßriger noch in alkoholischer Lösung bildet; erst in Gegenwart von Jodwasserstoff findet Vereinigung statt.

Goldchlorwasserstoffsaures Salz. Eine heiße Lösung von 0,1 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure in 18 cm^3 Wasser wurde mit 2 cm^3 konz. Salzsäure und mit 5 cm^3 zehnprozentiger Goldchlorwasserstofflösung versetzt. Beim Abkühlen krystallisierten schöne, hellgelbe, lanzettlich zugespitzte Blättchen. Ausbeute 0,25 g. Sie zersetzten sich bei 286—296° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rotbraunfärbung.

0,1911 g gaben 0,0729 Au.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4$, $HAuCl_4$	Gef.
Au	37,9	38,1

Silbernitrat-Komplexsalz. Beim Versetzen einer Lösung von 0,5 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure in 3 cm^3 2n-Salpetersäure und 15 cm^3 Wasser mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 2 cm^3 2n-Salpetersäure und 8 cm^3 Wasser kamen langsam etwa 0,7 g feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Der Stoff färbte sich von 330° ab braun und schäumte bei etwa 370° (nicht korr.) unter Schwarzfärbung auf.

0,2304 g gaben 0,0498 Ag.
0,3314 g „ 0,0714 Ag.

	gef.	
Ag	21,6	21,5

Das Salz gab mit Ferrosulfat die Salpetersäureprobe. Zur Ableitung einer Formel reicht die Silberbestimmung nicht aus. Möglich wäre $2\,C_7H_8O_2N_4$, $AgNO_3$ mit 20,4 Proz. Ag.

Wurde eine Lösung von 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure mit einer Silberammoniaknitratlösung versetzt, so schied sich ein weiträumiger, flockiger Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen der Mischung gelb färbte, aber kein Silber ausschied.

Schließlich sei erwähnt, daß 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure mit *Platinchlorwasserstoff* ein schön krystallisierendes Salz gibt; daß aber mit *Essigsäure* kein Salz in festem Zustande erhalten wurde.

Digitized by Google

Überführung in 7,9-Dimethylharnsäure. Bei Gelegenheit der Untersuchung der Salze wurde die Beobachtung gemacht, daß 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure mit Jod und Natronlauge zu 7,9-Dimethylharnsäure oxydiert werden kann. Wenn 1 g trijodwasserstoffsaures Salz in 20 cm³ 2n-Natronlauge eingetragen wird, verschwindet die Braunfärbung. Wird nun sofort zum Sieden erhitzt, noch heiß mit konz. Salzsäure angesäuert, und freies Jod mit schwefliger Säure gebunden, so scheidet sich beim Abkühlen reichlich 0,2 g *7,9-Dimethylharnsäure* (ber. 0,32 g) ab; sie wurde an Krystallform, Löslichkeit und dem Zersetzungspunkte erkannt.

Als in eine kalt bereitete Lösung von 1,4 g Jod in 20 cm³ 2n-Natronlauge 1 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure eingetragen, die Lösung rasch zum Sieden erhitzt und dann mit konz. Salzsäure angesäuert wurde, schied sich nach Entfärbung durch Schwefeldioxyd beim Abkühlen 0,15—0,2 g 7,9-Dimethylharnsäure ab. Die Geringfügigkeit der Ausbeute erklärt sich wohl durch die im folgenden beschriebene Aufspaltung, die Desoxyharnsäuren mit Alkali erfahren.

Auf diesem Wege gelang es schließlich auch, 7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure unmittelbar in 7,9-Dimethylharnsäure überzuführen. Eine Lösung von 1 g 7,9-Dimethylthioharnsäure in 30 cm³ lauwarmer 2n-Natronlauge wurde in eine kalt bereitete Lösung von 5 g Jod (8 Atome) in 30 cm³ 2n-Natronlauge gegossen, und das Gemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure und Binden der geringen Menge frei werdenden Jods mit schwefliger Säure schied sich 0,4 g 7,9-Dimethylharnsäure ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren völlig rein war.

Überführung in 7,9-Dimethylthioharnsäure. Interessant ist, daß es viel leichter gelingt Schwefel als Sauerstoff an das in Stellung 8 stehende Kohlenstoffatom der 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure anzulagern. Es genügte, ein Gemisch beider Stoffe im Ölbade etwa $^1/_4$ Stunde auf

Digitized by Google

120—130° und dann kurze Zeit auf 180°, was vielleicht gar nicht nötig war, zu erhitzen. Die Schmelze wurde mit Ammoniaklösung ausgezogen, und das Filtrat angesäuert. Durch Umkrystallisieren wurde gereinigt. Die Ausbeute war fast quantitativ. Die Bedingungen, unter denen der Versuch gelingt, sind noch nicht sicher erkannt; mehrfach blieb der Erfolg aus.

B. Entschwefelung von 7,9-Dimethylthioharnsäure nach der Jodmethode.

In ein Gemisch von 50 g Natriumhydrocarbonat, 30 g Kaliumjodid und 600 cm³ Wasser wurden 10 g 7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure eingetragen, wobei Kohlendioxyd entwich, und Lösung erfolgte. Es wurde mit Eiswasser gekühlt, und unter dauerndem Rühren mittels eines Rührwerkes 50 g fein zerriebenes Jod (8,3 Atome) in kleinen Anteilen innerhalb 2—3 Stunden nach und nach eingetragen. Dabei trat das Jod in Umsetzung, Kohlendioxyd entwich, und dunkelbraune Nadeln des im Vorstehenden beschriebenen trijodwasserstoffsauren Salzes der 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure schieden sich aus. Das Ende der Umsetzung zeigte sich daran, daß die braune Jodfarbe der Lösung bestehen blieb. Nun wurde mit Essigsäure angesäuert, nach $^1/_2$ Stunde abgesogen und mit Wasser, Alkohol und so viel Äther ausgewaschen, daß dieser fast farblos ablief. Im Filtrate war der gesamte Schwefel als Schwefelsäure vorhanden: bei einem quantitativ durchgeführten Versuche wurden 11,5 g Bariumsulfat gewogen; ber. 11,0 g. Unter Berücksichtigung des Jodverbrauches ergibt sich folgende Umsetzungsgleichung:

$$C_7H_8O_2N_4S + 4H_2O + 8J = C_7H_8O_2N_4, HJ_3 + H_2SO_4 + 5HJ\,.$$

Die Ausbeute an Polyjodid betrug 18—20 g; ber. 28 g. Das Präparat war schwefelfrei, zersetzte sich bei etwa 180° (k. Th.) unter Aufschäumen und Schwärzung, löste sich reichlich in wasserfreier Essigsäure und zeigte alle Eigenschaften des oben beschriebenen Stoffes. So ließ es sich mit Natronlauge in der beschriebenen Weise

Digitized by Google

in 7,9-Dimethylharnsäure überführen; dabei erhielten wir aus 5 g 1,2 g Dimethylharnsäure, d. h. 75 Proz. der berechneten Menge. Bei Reduktion mit schwefliger Säure ging es mit etwa 90 Proz. Ausbeute in das jodwasserstoffsaure Salz der 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure über; und aus diesem wurde in der beschriebenen Weise mit Bleicarbonat die 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure erhalten. Bemerkt sei, daß bei der Reduktion dieser Präparate mit schwefliger Säure sich regelmäßig eine geringe Menge eines schwer löslichen, jodhaltigen Stoffes abschied, zu dessen Aufklärung zu wenig vorlag; erst das Filtrat gab beim Einengen das reine jodwasserstoffsaure Salz der Desoxyharnsäure.

Zur präparativen Herstellung von 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure ist die oben beschriebene Nitritmethode vorzuziehen.

5-Methylformylamino-6-methylamino-uracil.

7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure spaltet mit Laugen leicht auf. Für eine nähere Untersuchung wurde Bariumhydroxyd gewählt, das nach vollendeter Umsetzung leicht entfernt werden konnte.

In eine siedende Lösung von 20 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 400 cm^3 Wasser wurden 10 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure eingetragen, und die Lösung kurze Zeit im Sieden erhalten. Nun wurde mit heißer verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis eben zur schwachen, aber deutlichen sauren Reaktion versetzt, etwas Tierkohle hinzugegeben und wieder aufgekocht. Es wurde durch eine größere, mit einem Polster von Filtrierpapiermasse versehene Nutsche abgesogen, und das auf diese Weise sofort klar erhaltene Filtrat bei Unterdruck auf dem Wasserbade auf etwa 60 cm^3 eingekocht. Schon beim Einkochen schieden sich Krystalle aus, deren Menge sich beim Abkühlen vermehrte. Unter Aufarbeiten der Mutterlauge wurden insgesamt reichlich 10 g erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 20fachen

Digitized by Google

Menge kochenden Wassers; dabei muß die Mutterlauge aufgearbeitet werden, weil der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit gering ist. Kurze, derbe, zugespitzte Krystalle. Schmelzp. 385° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Braunschwarzfärbung.

Aus einer Lösung von 2 g in 50 cm³ siedendem Eisessig kam beim Abkühlen und Versetzen mit Äther 2,3 g lanzettliche Blättchen einer *Verbindung mit 2 Mol Essigsäure.* Zersetzp. 380° (nicht korr.) unter Aufschäumen und tiefer Bräunung. Dieser Zerzetzungspunkt kommt offenbar der essigsäurefreien Verbindung zu, die bei der Erhitzung unter Abgabe der 2 Mol. Essigsäure entstanden ist. Hiernach liegt wohl kein Salz der Essigsäure, sondern eine mit Krystalleisessig sich ausscheidende, lockere Verbindung vor.

0,2395 g verlor bei 150° 0,0782 Essigsäure.

Ber. für $C_7H_{10}O_3N_4$, $2\,CH_3.COOH$		Gef.
$CH_3.COOH$	37,7	32,7

Ein bei 150° von Essigsäure befreites Präparat wurde analysiert.

0,1224 g gaben 0,1898 CO_2 und 0,0546 H_2O.
0,1002 g „ 25,1 cm³ Stickgas bei 19° und 752 mm Druck

	Ber. für $C_7H_{10}O_3N_4$	Gef.
C	42,4	42,3
H	5,1	5,0
N	28,3	28,5

Der Stoff zeigte siedendem Wasser gegenüber eine Löslichkeit von etwa 5. Durch kochende Laugen, Abrauchen mit konz. Ammoniaklösung oder Reduktion mit Natriumamalgam wurde er nicht verändert. Er zeigte nach Abrauchen mit wenig konz. Salpetersäure eine starke Murexidreaktion. Dabei bildet sich zunächst Alloxan, das durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff leicht in Gestalt von Alloxantin herausgearbeitet werden konnte. Aus 0,5 g Formylverbindung wurde 0,3 g Alloxantin (ber. 0,35 g) erhalten, das durch seinen Zersetzungspunkt 253—255° (k. Th.) und seine Veilchenblaufärbung mit Bariumhydroxyd erkannt wurde.

Digitized by Google

Überführung in 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure. 0,5 g Formylverbindung wurde im Ölbade 20 Minuten auf 290—300° erhitzt, wobei Wasser entwich. Der Rückstand wurde in 15 cm³ siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit 15 cm³ Alkohol versetzt und auskrystallisieren gelassen. Dabei schied sich reichlich 0,4 g 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure, also etwa die berechnete Menge, ab und wurde an Krystallform, Löslichkeit und Geschmack erkannt. Die Umsetzung entspricht völlig der Bildung der Xanthine aus den entsprechenden Formylverbindungen W. Traubes.

Zweifellos erfolgt die gleiche Umsetzung schon bei der Bestimmung des Zersetzungspunktes der Formylverbindung, so daß der bei ihr genannte Zersetzp. 385° unter Aufschäumen und tiefer Bräunung nicht der Formylverbindung, sondern der entstandenen 7,9-Dimethyl-desoxyharnsäure zukommt.

5,6-Di-methylamino-uracil.

Formyl ließ sich aus dem vorstehend beschriebenen Stoffe leicht mit Salzsäure abspalten. Wir erhitzten 5 g mit 150 cm³ starker, methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß zum Sieden. Zunächst löste sich alles. Bald kamen gestreckte Täfelchen. Es wurde gekühlt, zuletzt mit Eiswasser, und durch Absaugen und Waschen mit Äther etwa 5 g salzsaures 5,6-Di-methylamino-uracil erhalten.

Zur Herstellung der freien Base wurde 1 g mit 3 cm³ 2n-Natronlauge verrieben, und die noch alkalische Masse mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Nach Kühlung durch Eis wurde abgesogen und mit wenig Wasser, dann mit viel Äther gewaschen. Langgestreckte, schmale Blättchen. Ausbeute 0,65 g. Unter Unterdruck wurde bei 80° getrocknet. In feuchtem Zustande zersetzt sich die Base leicht an der Luft und geht in eine gelbliche Schmiere über. Bei langsamem Erhitzen wurde bei 261° (k. Th.) Aufschäumen und Gelbfärbung beobachtet.

Digitized by Google

Die Base ließ sich aus Eisessig umkrystallisieren Aus einer Lösung von 0,5 g in 10 cm^3 lauwarmem Eisessig schieden sich beim Abkühlen und Verdünnen mit dem doppelten Raume Äther Blättchen von rhombischem Umrisse ab, die *2 Mol Essigsäure enthielten.* Schmelzpunkt 380° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Schwarzbraunfärbung.

0,1396 g verloren in 3 Stunden bei 130° 0,0567 Essigsäure.

Ber. für $C_6H_{10}O_2N_4, 2CH_3.COOH$		Gef.
$CH_3.COOH$	41,4	40,6

Ein von Essigsäure befreites Präparat gab bei der Analyse:

0,0829 g gaben 0,1281 CO_2 und 0,0425 H_2O.
0,1300 g „ 37,0 cm^3 Stickgas bei 16° und 751 mm Druck

	Ber. für $C_6H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	42,3	42,1
H	5,9	5,7
N	32,9	32,7

Die Base löste sich in der etwa 10fachen Menge kochenden Wassers und krystallisierte beim Abkühlen in feinen, langen Nadeln; oder in der 70fachen Menge Alkohol und krystallisierte daraus in langgestreckten Blättchen von rhombischem Umrisse. Eisessig löste reichlich schon bei Zimmertemperatur. Durch Silberammoniaksalzlösung wurde die Base schon bei Zimmertemperatur stark oxydiert; langsamer durch Silbernitratlösung. Ebenso verhielten sich die von W. Traube[1]) beschriebenen, analogen 5,6-Diamino-uracile.

Salzsaures Salz. Das oben erwähnte salzsaure Salz löste sich schon bei Zimmertemperatur in Wasser sehr reichlich; etwas weniger in Eisessig; in Alkohol und den meisten übrigen, üblichen Lösungsmitteln löste es sich wenig. Zur Reinigung wurde 0,5 g in 120 cm^3 siedendem, chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol gelöst, und das Filtrat mit dem doppelten Raume Äther versetzt. Zersetzp. 261° (k. Th.) unter Blasenbildung und Gelbfärbung.

[1]) W. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1383 (1900).

Digitized by Google

0,1003 g gaben 0,1288 CO_2 und 0,0543 H_2O.
0,1115 g „ 26,6 cm³ Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.
0,0902 g „ 0,0634 AgCl.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2N_4$, HCl	Gef.
C	34,8	35,0
H	5,4	6,1
N	27,1	27,4
Cl	17,2	17,4

Auch die entsprechenden Traubeschen Diaminouracile erwiesen sich als einbasisch. Das bestärkt uns in der Vermutung, daß in der Essigsäureverbindung die Essigsäure nicht als salzartig gebunden, sondern als Krystalleisessig aufzufassen ist.

Formylierung. Durch Erwärmen mit Ameisensäure ließ sich die Base in die vorher beschriebene Formylverbindung zurückverwandeln. 0,5 g wurde mit 10 cm³ 80prozentiger Ameisensäure 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die schwach gelbliche Lösung wurde mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade stark eingeengt. Dabei kamen die oben beschriebenen, derben, zugespitzten Kryställchen. Sie zersetzten sich bei 385° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Braunschwarzfärbung. Aus Eisessig und Äther kamen die lanzettlichen Blättchen der Essigsäureverbindung, die sich bei etwa 380° unter Aufschäumen und Bräunung zersetzten.

5,6-Di-methylamino-uracilcarbonsäuremethylester.

Eine Lösung von 1 g salzsaurem 5,6-Di-methylaminouracil in 4 cm³ Wasser wurde mit 0,5 g Chlorameisensäuremethylester gemischt, und unter Umschütteln 4 cm³ 2n-Natronlauge in kleinen Anteilen hinzugesetzt. Bald schieden sich 0,9 g gestreckte, rechteckige Täfelchen ab. Nun wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert, mit Eis gekühlt und abgesogen. Beim Einengen der Mutterlauge kam noch 0,1 g. Ausbeute 1,0 g. Der Stoff löste sich in etwa 60 Tln. siedendem Wasser und krystallisierte aus der Lösung; in siedendem Alkohol löste er

Digitized by Google

sich wenig. Zersetzp. 343° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Bräunung; kurz vorher setzte Sintern ein.

0,1205 g gaben 0,1872 CO_2 und 0,0558 H_2O.
0,1291 g gaben 27,6 cm³ Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_{12}O_4N_4$	Gef.
C	42,1	42,4
H	5,3	5,2
N	24,6	24,6

Überführung in 7,9-Dimethylharnsäure. Das eben beschriebene Urethan ließ sich weder beim Erhitzen für sich noch mit wasserfreier Oxalsäure auf 180° und Abrauchen mit ihr zur 7,9-Dimethylharnsäure zusammenschließen; wohl aber auf dem Traubeschen Wege[1]) über die Natriumverbindung. 1 g wurde in 2 cm³ 2n-Natronlauge gelöst. Bald kamen Krystalle, deren Menge sich nach Zugabe des 4—5fachen Raumes Alkohol bei starkem Kühlen vermehrte. Schlecht ausgebildete, vierseitige Blättchen. Ausbeute 1,2 g. Das Präparat wurde in einem Probierglaschen im Ölbade 2—3 Stunden auf 220—230° erhitzt, wobei es sich dunkel färbte. Beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung mit Salzsäure schied sich reichlich 0,2 g 7,9-Dimethylharnsäure ab, die nach Aufnehmen mit Ammoniaklösung, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Säure den Zersetzp. 375° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Bräunung und die sonstigen Eigenschaften der 7,9-Dimethylharnsäure zeigte.

5,6-Di-methylamino-uracilcarbonsäureäthylester.

Der Äthylester wurde genau in der gleichen Weise mit Chlorameisensäureäthylester hergestellt. Ausbeute insgesamt 0,7—0,8 g. Zugespitzte, oft halbmondförmig gekrümmte Nädelchen. Er wurde aus der 60fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Zersetzp. 325° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Bräunung. Er löste sich in der etwa 10fachen Menge siedenden Wassers; auch in Alkohol und Eisessig löste er sich beträchtlich.

[1]) W. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3038 (1900).

Digitized by Google

0,1057 g gaben 0,1738 CO_2 und 0,0560 H_2O.
0,1611 g „ 32,8 cm³ Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_4N_4$	Gef.
C	44,6	44,8
H	5,8	5,9
N	23,1	23,5

Überführung in 7,9-Dimethylharnsäure. Es gelang weder durch starkes Erhitzen des Stoffes für sich, noch durch Erhitzen mit konz. Salzsäure, auch nicht unter Druck, oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure den Ringschluß zur 7,9 Dimethylharnsäure zu ermöglichen. Das glückte erst mit entwässerter Oxalsäure bei 180°; doch war die Ausbeute gering. Viel besser war die Ausbeute beim Traubeschen Verfahren. Die Natriumverbindung wurde in gleicher Weise hergestellt (vier- bis sechsseitige, meist schmale und schlecht ausgebildete Blättchen) und auf 240—250° erhitzt. Die braune Masse gab 0,2—0,3 g dunkelfarbige 7,9-Dimethylharnsäure, die nach Reinigung sich bei 375° (nicht korr.) unter Aufschäumen und tiefer Dunkelfärbung zersetzte. Ihre Analyse ergab:

0,1008 g gaben 0,1565 CO_2 und 0,0398 H_2O.

	Ber. für $C_7H_8O_3N_4$	Gef.
C	42,8	42,4
H	4,1	4,4

Das Präparat löste sich in etwa 400 Tln. siedendem Wasser und konnte durch Chlor und Wasser in 7,9-Dimethylharnsäureglykol vom Zersetzp. 173—174° (k. Th.) übergeführt werden. Dadurch wurde es mit Sicherheit charakterisiert.

Digitized by Google

III. 7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure:

von *Heinrich Biltz* und *Hans Bülow*.

7-Methyl-9-äthyl-8-thiopseudoharnsäure.

Eine Lösung von 10 g 7-Methyluramil in 50 cm³ 2 n-Natronlauge wurde mit 6,1 g Äthylsenföl 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Filtrat wurde mit 50 cm³ konzentrierter Salzsäure angesäuert, mit Eis gekühlt und unter Anreiben der Gefäßwand stark gerührt. Ausbeute 12,3 g Methyläthylthiopseudoharnsäure. Nach kurzem Kochen des Filtrats schied sich noch 0,4 g 7-Methyl-9-äthylthioharnsäure ab. Die Pseudoharnsäure konnte aus der 25 fachen Menge Wasser von 60° oder aus viel Alkohol umkrystallisiert werden. Langgestreckte sechsseitige Tafeln. Zersetzp. 206° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung. Die Löslichkeit in Wasser von 60° betrug, wie gesagt, rund 4; sie war viel geringer oder minimal in Eisessig, Chloroform und den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Ammoniaklösung und Laugen nahmen den Stoff leicht auf.

0,1153 g gaben 23,7 cm³ Stickgas bei 20° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{12}O_2N_4S$	Gef.
N	23,0	23,1

7-Methyl-9-äthyl-8-thioharnsäure.

7-Methyl-9-äthylthiopseudoharnsäure geht schon beim Kochen der wäßrigen Lösung in Methyläthylthioharnsäure über; leichter erfolgt der Ringschluß mit Salzsäure. Zur Darstellnng wurde die aus 7-Methyluramil und Äthylsenföl erhaltene Lösung einfach mit konz. Salzsäure stark angesäuert und gekocht. Dabei wurden aus 10 g 7-Methyl-uramil rund 12 g 7-Methyl-9-äthylthioharnsäure erhalten. Sie löste sich in etwa 400 Teilen siedenden Wassers und krystallisierte aus der Lösung in schönen, farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln.

Digitized by Google

Zersetzp. 359° (nicht korr.) unter Aufschäumen und Braunschwarzfärbung; etwas vorher setzte Sintern und Beginn der Färbung ein.

0,1189 g gaben 26,6 cm³ Stickgas bei 20° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4S$	Gef.
N	24,8	25,1

7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure.

A. Nach der Nitritmethode.

In ein Gemisch von 10 g 7-Methyl-9-äthylthioharnsäure und 80 cm³ halbkonzentrierter Salzsäure wurde unter Durchmischen mit einem Rührwerke in etwa $1^1/_2$ Stunde nach und nach 20 g zerriebenes Natriumnitrit — anfangs recht langsam — eingegeben. Vorübergehend färbte sich die Masse orangegelb. Langsam ging fast alles in Lösung. Schließlich kamen schmale Krystallblättchen. Nach Kühlen mit Eis wurde abgesogen und mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute etwa 7 g salzsaures Salz. Aus dem Filtrate konnten durch Einkochen auf dem Wasserbade bei Unterdruck und mehrfaches Ausziehen des Rückstandes mit je 30 cm³ Alkohol noch etwa 2 g gewonnen werden. Die 9 g des Salzes wurden in 18 cm³ halbkonzentrierter Ammoniaklösung gelöst. Beim Kühlen des Filtrats durch Eiswasser kamen rund 6 g *7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure* in schmalen, rechteckigen Blättchen, die zu weiterer Reinigung aus der gleichen Menge Wasser umkrystallisiert werden konnten. Zersetzp. 325° (k. Th.) unter Aufschäumen und Bräunung. Die Krystalle enthielten 2 Mol. Krystallwasser.

0,3140 g verloren in 3 Stunden bei 120° 0,0495 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, $2H_2O$	Gef.
H_2O	15,7	15,8

Die Analyse eines entwässerten Präparates ergab:

0,2645 g gaben 0,4762 CO_2 und 0,1239 H_2O.
0,1476 g „ 37,9 cm³ Stickgas bei 19° u. 757 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	49,5	49,1
H	5,2	5,2
N	28,9	29,4

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser; weniger in Eisessig, Alkohol; wenig oder gar nicht in den übrigen, üblichen Lösungsmitteln. Nach Abrauchen mit Chlorwasser zeigte der Rückstand starke Murexidreaktion; mit konz. Salpetersäure war diese Reaktion nicht zu erreichen. Er schmeckte süßlich.

Salzsaures Salz. Es krystallisierte aus einer Lösung von 0,5 g in 2 cm^3 Wasser und 1 cm^3 konz. Salzsäure beim Abkühlen und Versetzen mit gleich viel Alkohol in schmalen rechteckigen Blättchen aus. Ausbeute 0,5 bis 0,6 g. Es löste sich in Wasser sehr reichlich. Sintern von 275° ab; Zersetzp. 277—278° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,2246 g gaben 0,1306 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, HCl	Gef.
HCl	15,8	14,8

Jodwasserstoffsaures Salz. 2 g Methyläthyldesoxyharnsäure wurde mit 3 cm^3 farbloser, rauchender Jodwasserstoffsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verdünnen mit einigen Kubikzentimetern Alkohol und Kühlen mit Eis wurden etwa 2,5 g abgesogen. Wohl ausgebildete, lange, rechteckige Täfelchen, die sich aus wenig Wasser oder jodwasserstoffhaltigem Wasser umkrystallisieren ließen. Zersetzp. 254° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

0,2268 g gaben 0,1604 AgJ.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ	Gef.
HJ	39,4	38,5

Trijodwasserstoffsaures Salz. Eine Lösung des eben beschriebenen jodwasserstoffsauren Salzes in 30 cm^3 Wasser wurde mit Jodjodkaliumlösung so lange versetzt, als noch ein Niederschlag kam. Durch Absaugen und Waschen mit Wasser, wenig Alkohol und viel Äther

Digitized by Google

wurde das Polyjodid als dunkelbraune Nädelchen erhalten. Zersetzp. 215° (k. Th.) unter Aufschäumen. Reduktion mit schwefliger Säure gab das jodwasserstoffsaure Salz zurück.

Das Polyjodid löste sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Alkohol; noch mehr in Eisessig und namentlich in Aceton. Aus Eisessig schien es sich unverändert umkrystallisieren zu lassen: wenigstens zeigte ein solches Präparat den gleichen Zersetzungspunkt von 215° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,3029 g gaben nach Dennstedt 0,2110 g J.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ_3	Gef.
J	66,1	66,4

Goldchlorwasserstoffsaures Salz. Aus einer heißen Lösung von 0,5 g Methyläthyl-desoxyharnsäure in 8 cm³ Wasser und 2 cm³ konz. Salzsäure schieden sich nach Zugabe von 5 cm³ 10prozentiger Goldchlorwasserstofflösung beim Abkühlen feine, lange, hellgelbe, asbestartig verfilzte Nädelchen ab. Ausbeute 0,2 g. Bei Verwendung einer konzentrierteren Lösung wäre sicher mehr erhalten worden. Zersetzp. 190° unter Blasenbildung und Bräunung.

0,1836 g gaben 0,0686 Au.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, $HAuCl_4$	Gef.
Au	36,9	37,4

Silbernitrat-Komplexsalz. Eine heiße Lösung von 0,5 g Methyläthyl-desoxyharnsäure in 2 cm³ 2 n-Salpetersäure wurde mit einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 2 cm³ Wasser und 1 cm³ 2 n-Salpetersäure gemischt. Beim Kühlen mit Eiswasser kamen etwa 0,5 g lange, sehr schmale Blättchen. Beim Erwärmen fand von etwa 270° ab Gelbfärbung und bei 320° (k. Th.) etwa Aufschäumen und Schwarzfärbung statt.

0,2060 g gaben 0,0367 Ag.

	gef.
Ag	17,8

Für $(C_8H_{10}O_2N_4)_2AgNO_3$ würde sich 19,3 Proz. Ag, für $C_8H_{10}O_2N_4$, $AgNO_3$, HNO_3 würde sich 17,4 Proz. Ag berechnen.

Digitized by Google

Überführung in 7-Methyl-9-äthylharnsäure. 1 g des trijodwasserstoffsauren Salzes wurde mit 10 cm³ 2 n-Natronlauge verrieben, und das Gemisch rasch zum Sieden gebracht. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure und Entfärben mit schwefliger Säure schied sich 0,2 bis 0,3 g 7-Methyl-9-äthylharnsäure ab. Sehr schmale zugespitzte Blättchen. Sintern und Beginn einer Färbung von 340° ab. Zersetzp. 360° (k. Th.) unter Aufschäumen und Schwarzfärbung.

0,1051 g gaben 0,1782 CO_2 und 0,0478 H_2O.
0,1370 g „ 32,6 cm³ Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3N_4$	Gef.
C	45,7	46,2
H	4,8	5,1
N	26,7	26,7

In entsprechender Weise kann Methyläthyl-desoxyharnsäure unmittelbar zu Methyläthylharnsäure oxydiert werden. Eine kalt bereitete Lösung von 1,4 g Jod in 10 cm³ 2 n-Natronlauge wurde mit 1 g 7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure rasch aufgekocht. Nach Ansäuern schied sich langsam 0,1 g 7-Methyl-9-äthylharnsäure ab. Die Ausbeute ist gering, weil zweifellos die Hauptmenge Methyläthyl-desoxyharnsäure in der alkalischen Lösung aufgespalten wird.

B. Entschweflung von 7-Methyl-9-äthyl-8-thioharnsäure nach der Jodmethode.

10 g 7-Methyl-9-äthyl-8-thioharnsäure wurde in ein Gemisch von 500 cm³ Wasser, 50 g Natriumhydrocarbonat und 30 g Kaliumjodid eingetragen, wobei reichlich Kohlendioxyd entwich. Unter Bewegen mit einem Rührwerke und Kühlen durch Eiswasser wurde in zwei Stunden nach und nach 50 g fein zerriebenes Jod eingetragen. Dabei entwich Kohlendioxyd, und dunkelbraune Nädelchen schieden sich ab. Nach einer weiteren Stunde Rührens wurde mit Eisessig angesäuert, nach halbstündigem Stehen abgesogen und mit Wasser, wenig Alkohol und

Digitized by Google

viel Äther gewaschen, bis der Äther farblos ablief. Ausbeute 20 g.

Das so erhaltene Polyjodid war mit dem oben beschriebenen trijodwasserstoffsauren Salze in jeder Beziehung gleich: im Aussehen, Löslichkeit, Zersetzungstemperatur. Durch Erwärmen mit Natronlauge konnte es in *7-Methyl-9-äthylharnsäure* übergeführt werden; aus 5 g wurde so 1,2 g erhalten. Daraus ergibt sich, daß auf diesem Wege 7-Methyl-9-äthylthioharnsäure mit über 50 Proz. der berechneten Ausbeute in 7-Methyl-9-äthylharnsäure verwandelt werden kann.

Aus dem Polyjodide wurde durch Reduktion mit schwefliger Säure das jodwasserstoffsaure Salz, und aus diesem mit Bleicarbonat die freie *7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure* erhalten. Die Eigenschaften der so erhaltenen Präparate waren ebenso, wie oben beschrieben ist.

IV. 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure;

von *Heinrich Biltz* und *Dorothea Heidrich.*

Die Herstellung und Bearbeitung der 7-Äthyl-9-methyldesoxyharnsäure erfolgte in entsprechender Weise. Als Ausgangsstoff diente 7-Äthyluramil, das durch die neueren Arbeiten[1]) leichter zugänglich geworden ist. Die Untersuchung wurde durch die stärkere Löslichkeit der Stoffe in Wasser etwas erschwert; auch war die Ausbeute an Formylverbindung des Di-alkamino-uracils beim Aufspalten der 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure geringer als in der Dimethylreihe.

Bei Oxydation der 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure wurde die noch nicht bekannte *7-Äthyl-9-methylharnsäure* erhalten. Sie wurde durch einige näherstehende Abkömmlinge, nämlich ihr Glykol und ihren Glykolmethyl- und Glykoläthylhalbäther charakterisiert.

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, diese Annalen **413**, 49 (1916).

Digitized by Google

7-Äthyl-9-methyl-8-thioharnsäure.

Eine Lösung von 10 g 7-Äthyluramil in 50 cm³ 4 n-Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur 12 Stunden mit 4,7 g Methylsenföl (1,1 Mol.) geschüttelt. Von einer geringen Menge Niederschlag wurde abgesogen, und die klare Lösung mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Dann wurde kurze Zeit gekocht, wobei eine reichliche Abscheidung von Äthylmethylthioharnsäure erfolgte; sie wurde durch Kühlen unter öfterem Umrühren beendet. Ausbeute 10—12 g. Kleine Mengen ließen sich aus viel kochendem Wasser umkrystallisieren, wobei langgestreckte Prismen kamen, die häufig eine schiefe Endfläche aufwiesen und Neigung zur Zwillingsbildung zeigten; sie besaßen Seideglanz und waren watteartig verfilzt. Von 320° ab Gelbfärbung; von 330° Sintern; bei 344° (k. Th.) Aufschäumen unter Dunkelbraunfärbung. Es liegt ein Monohydrat vor.

0,1237 g gaben bei 120° in 3 Stunden 0,0094 H_2O.
0,1265 g „ „ 120° „ 3 „ 0,0091 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_2N_4S, H_2O$	Gef.	
H_2O	7,4	7,6	7,2

0,1243 g des wasserfreien Stoffs gaben 0,1981 CO_2 u 0,0487 H_2O.
0,1174 g „ „ „ 0,1848 CO_2 „ 0,0510 H_2O.
0,1264 g „ „ „ 28,0 cm³ Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{16}O_2N_4S$	Gef	
C	42,4	43,5	42,9
H	4,4	4,4	4,9
N	24,8	25,3	—

Gelegentlich entstanden Krystalle eines wasserfreien Präparates als kurze, derbe Prismen mit abgestumpften Pyramiden an den Enden, oder abgestumpfte Doppelpyramiden. Diese Anhydridkrystalle zeigten den gleichen Zersetzungspunkt.

Der Stoff löste sich ziemlich in heißem Eisessig; weniger in kochendem Wasser (Löslichkeit etwa 0,2), Alkohol (Löslichkeit etwa 0,3), Aceton; kaum oder gar nicht in Methylalkohol, Essigester, Chloroform, Äther.

Digitized by Google

Beim Abrauchen mit Chlorwasser und Befeuchten des Rückstandes mit Ammoniaklösung trat starke Rötung auf; diese blieb aus, wenn mit Salpetersäure oxydiert wurde. Die Bülowsche Beobachtung, daß 7,9-Dimethylthioharnsäure in beiden Fällen keine Murexidreaktion gibt, wurde bestätigt.

7-Äthyl-9-methyl-8-thiopseudoharnsäure konnte in größerer Menge hierbei nicht gefaßt werden. Sie löst sich leicht in Wasser und schließt außerordentlich leicht zur Thioharnsäure zusammen. Wir erhielten eine kleine Menge, als wir in die nach der eben gegebenen Vorschrift hergestellten Lösung ihres Natriumsalzes unter Kühlung durch eine Kältemischung Chlorwasserstoffgas leiteten. Dabei schieden sich farblose, schmale Blättchen von rhombischem Umrisse aus, die durch ein gelbes, flockiges Nebenprodukt verunreinigt waren. Dieses Nebenprodukt konnte mit Alkohol leicht weggewaschen werden. Die Blättchen lösten sich in Wasser von 60° recht leicht und schmolzen bei 212° (k. Th.) unter Aufschäumen und Rötung. Zur Analyse reichte unser Material nicht aus.

7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäur.

A. Herstellung nach der Nitritmethode.

In gleicher Weise, wie bei der 7-Methyl-9-äthyldesoxyharnsäure beschrieben ist, wurden 10 g 7-Äthyl-9-methylthioharnsäure mit 20—25 g Natriumnitrit oxydiert. Das Ende der Umsetzung war daran zu erkennen, daß statt der derberen Krystalle der Äthylmethylthioharnsäure unter dem Mikroskope nur die kleinen, feinen Nädelchen des salzsauren Salzes der Äthylmethyl-desoxyharnsäure zu sehen waren. Nach halbstündigem Kühlen mit Eis wurden 8—12 g Rohprodukt, das durch Natriumchlorid verunreinigt war, abgesogen. Durch Fällen des Filtrats mit Alkohol, wobei sich die Hauptmenge Natriumchlorid abschied, Eindampfen bei Unterdruck, Ausziehen

Digitized by Google

des Rückstandes mit heißem Alkohol und Auskrystallisierenlassen des Filtrats wurden noch weitere 2 g gewonnen.

Da 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure sich in Wasser leichter als die bisher besprochenen Desoxyharnsäuren löst, machte es Schwierigkeit, sie aus dem salzsauren Salze durch Umkrystallisieren aus Ammoniaklösung rein zu erhalten; das Verfahren war verlustreich, und das erhaltene Präparat trotzdem nicht völlig frei von Chlor. Dagegen führte folgender Weg zum Ziele. Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser aufgelöst, und die Lösung mit einer konzentrierten Lösung von 3—5 g wasserfreiem Natriumcarbonat bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit je 300 cm³ Alkohol ausgekocht. Aus dem eingeengten Filtrate schieden sich 6—8 g reine 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure aus. Langgestreckte, schmale, dünne Blättchen, meist von rechteckigem Umrisse. Das Präparat konnte durch Lösen in der dreifachen Menge heißen Wassers und Verdünnen mit Alkohol auf den achtfachen Raum umkrystallisiert werden. Hierbei wurden schmale Prismen erhalten. Sintern von 320° ab; Zersetzp. 340° (k. Th.) unter Aufschäumen und Dunkelbraunfärbung. Die Krystalle enthielten 2 Mol. Wasser.

0,1628 g gaben bei 120° in 4 Stunden 0,0252 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_4, 2H_2O$	Gef.
H_2O	15,7	15,5

0,1222 g entwässertes Präparat gab 0,2198 CO_2 u. 0,0561 H_2O.
0,1082 g „ „ „ 26,6 cm³ Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	49,5	49,1
H	5,2	5,2
N	28,9	28,8

Der Stoff löste sich in Wasser außerordentlich leicht; schon etwa die gleiche Menge genügte; ebenfalls reichlich in heißem Eisessig; wenig in Alkohol (Löslichkeit 0,5); noch weniger oder gar nicht in den übrigen üb-

Digitized by Google

lichen Lösungsmitteln und zwar in der Reihenfolge Methylalkohol, Aceton, Essigester, Äther, Chloroform, Benzol abnehmend. Nach Abrauchen mit Chlorwasser war Murexidreaktion zu erreichen, nicht aber nach Abrauchen mit Salpetersäure.

Salzsaures Salz. Aus einer Lösung von 1 g in 6 cm³ heißer, halbkonzentrierter Salzsäure schieden sich beim Abkühlen reichlich 1 g dünne, an den Enden zugespitzte Blättchen ab. Zersetzp. 263° (k. Th.) unter Aufschäumen ohne Färbung.

0,2000 g gaben 0,1173 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_4$, HCl	Gef.
Cl	15,8	14,5

Das Salz löste sich in Wasser sehr reichlich; erheblich weniger in Alkohol (Löslichkeit etwa 0,5); wenig oder gar nicht in den übrigen Lösungsmitteln.

Jodwasserstoffsaures Salz. 1 g Äthylmethyl-desoxyharnsäure wurde in 2 cm³ rauchender, farbloser Jodwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Alkohol kamen etwa 1,2 g lange, hübsche rechteckige, seltener rhombische, farblose Blättchen, die sich beim Aufbewahren an der Luft bald gelb färbten. Zersetzp. 251° (k. Th.). Beim Einengen der Mutterlauge schied sich der Rest als dunkelbraunes polyjodwasserstoffsaures Salz ab.

0,2100 g gaben 0,2245 CO_2 und 0,0722 H_2O.
0,1830 g „ 28,2 cm³ Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.
0,1963 g „ 0,0746 J.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2N_4$, HJ	Gef.
C	29,8	29,2
H	3,1	3,9
N	17,4	17,3
J	39,4	38,0

Das Salz löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Es konnte aus der dreifachen Menge farbloser, verdünnter Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert werden.

Digitized by Google

Dijodwasserstoffsaures Salz. Zu einer Lösung von 1 g des eben beschriebenen jodwasserstoffsauren Salzes in 25 cm³ 10prozentiger Kaliumjodidlösung wurde Kaliumjodjodidlösung getropft. Es fiel ein rotbrauner Niederschlag. Sobald die über ihm stehende Lösung sich dunkler zu färben begann, wurde durch einige Tropfen Schwefeldioxydlösung aufgehellt, abgesogen und mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen, bis der Äther farblos ablief. Ausbeute reichlich 1 g feine, braune, zugespitzte Nädelchen. Sintern von 198° ab. Zersetzp. etwa 215—222° (k. Th.).

0.1423 g gaben 0,1458 AgJ.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4, HJ_2$	Gef.
J	56,5	55,4

Der Stoff löste sich sehr leicht in Eisessig; ziemlich in heißem Wasser; wenig in Alkohol und kaum in den meisten übrigen, üblichen Lösungsmitteln. Aus Wasser ließ er sich umkrystallisieren.

Trijodwasserstoffsaures Salz wurde in ähnlicher Weise erhalten, nur wurde Kaliumjodjodidlösung bis zur Dunkelbraunfärbung hinzugesetzt. Ausgewaschen wurde mit wenig Alkohol und viel Äther, bis dieser farblos ablief. Dunkelbraune, metallisch glänzende Nadeln mit bläulichem Schimmer. Zersetzp. etwa 230—235° (k. Th.); etwas vorher Sintern.

0.1358 g gaben 0,0949 J.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4, HJ_3$	Gef.
J	66,0	69,9

Das Salz ließ sich aus viel Wasser umkrystallisieren. Durch Schwefeldioxydlösung wurde es zum jodwasserstoffsaurem Salze reduziert.

Überchlorsaures Salz. 0,5 g Äthylmethyl-desoxyharnsäure wurde in 4 cm³ 30prozentiger Überchlorsäurelösung gelöst. Beim Abkühlen kamen 0,6 g derbe, stark glänzende Prismen, die an den Enden häufig Domen aufwiesen. Zersetzp. 238° (k. Th.) unter Aufschäumen, aber ohne Neigung zur Explosion.

Digitized by Google

0,1398 g gaben 0,0187 Cl.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3N_4$, $HClO_4$	Gef.
Cl	12,0	13,4

Salpetersaures Salz. Aus einer Lösung von 0,5 g Äthylmethyl-desoxyharnsäure in 3 cm³ warmer, halbkonzentrierter Salpetersäure krystallisierten beim Abkühlen flache, reckteckige Prismen. Sie wurden mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0,6 g. Zersetzp. etwa 194° (k. Th.) unter heftigem Aufschäumen; es entstand eine gelblichbraune Schmelze, die bei weiterer Temperatursteigerung sich unter Schwärzung und langsamem Aufschäumen weiter zersetzte.

0,2042 g gaben 0,2910 Nitronnitrat.

	Ber. für $C_8H_{10}O_3N_4$, HNO_3	Gef.
HNO_3	24,5	23,9

Ein Mischsalz mit Silbernitrat konnte nicht erhalten werden. Mit Silbernitrat kamen aus der wäßrigen oder salpetersauren Lösung der Äthylmethyl-desoxyharnsäure Kryställchen, deren Vollanalyse zeigte, daß im wesentlichen das eben beschriebene salpetersaure Salz vorlag (gefunden 34,0 Proz. C (statt 37,4 Proz.); 5,0 Proz. N (statt 4,3 Proz.); 25,1 Proz. N (statt 27,2 Proz.)). Der Silbergehalt wechselte bei den verschiedenen Präparaten von 2,1 bzw. 5,5 Proz. Ein Präparat mit 2,1 Proz. Ag zersetzte sich von 195° ab, eines mit 4,9 Proz. Ag bei 220°.

Goldchlorwasserstoffsaures Salz. Eine Lösung von 0,3 g Äthylmethyl-desoxyharnsäure in 3 cm³ heißer, konzentrierter Salzsäure wurde mit 10prozentiger Goldchlorwasserstofflösung tropfenweis versetzt. Es kam ein flockiger Niederschlag, der beim Aufkochen in Lösung ging. Beim Kühlen kamen 0,45 g hellgelbe, feine, zugespitzte Nädelchen. Sintern von 220° ab. Zersetzp. 239° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbrotfärbung. Das Präparat wurde nicht umkrystallisiert und enthielt deshalb etwas zu viel Goldchlorwasserstoff.

Digitized by Google

0.1855 g gaben 0,0750 Au.

Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, $HAuCl_4$		Gef.
Au	36,9	40,5

B. Herstellung nach der Jodmethode.

Es wurde genau so wie bei Herstellung der 7-Methyl-9-äthyl-desoxyharnsäure verfahren. Als wesentlich erwies es sich, daß die Äthylmethylthioharnsäure völlig gelöst war, ehe mit dem Jodzusatze begonnen wurde. Ausbeute 17—20 g rohes polyjodwasserstoffsaures Salz, das sich bei etwa 175° (k. Th.) zersetzte.

Zur Überführung in das jodwasserstoffsaure Salz wurden 5 g mit 15 cm³ Wasser gemischt, und unter Umrühren so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Masse fast entfärbt war. Es wurde aufgekocht, wobei manchmal etwas Äthylmethylthioharnsäure ungelöst blieb, und filtriert. Aus dem Filtrate wurde Schwefeldioxyd durch einen Strom Kohlensäure entfernt. Dann wurde die bei der Oxydation entstandene Schwefelsäure vorsichtig durch Bariumhydroxyd gefällt, und das Filtrat bis zur Krystallisation eingedampft. Ausbeute 2,8—3,3 g. Das Salz erwies sich mit dem oben beschriebenen jodwasserstoffsauren Salze in jeder Beziehung gleich und konnte mit Jod glatt in die polyjodwasserstoffsauren Salze verwandelt werden.

Zur Überführung in die freie Äthylmethyl-desoxyharnsäure wurde eine Lösung von 2 g jodwasserstoffsaurem Salz, in 80 cm³ Wasser mit Bleioxyd und Bleicarbonat gefällt; das Bleijodid wurde abfiltriert, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von etwas in Lösung gegangenem Blei befreit. Aus dem Filtrate wurde durch Einengen auf dem Wasserbade 1 g Äthylmethyl-desoxyharnsäure erhalten, die in jeder Beziehung mit dem obigen Präparate gleich war.

Verbindung von 7-Äthyl-9-methyl-8-thioharnsäure mit Kaliumtrijodid.

Bei einem Versuche der Entschweflung von Äthylmethylthioharnsäure mit Jod wurden neben den Krystallen

Digitized by Google

des äthylmethylharnsäure-polyjodwasserstoffsauren Salzes andere, derbere Krystalle beobachtet, die sich durch heißes Wasser, schneller durch Lösen in Lauge und Fällen mit Säure oder einfach mit Schwefeldioxydlösung in Äthylmethylthioharnsäure überführen ließen. Gleiche Krystalle entstanden, als Äthylmethylthioharnsäure mit 10 prozentiger Kaliumjodidlösung und etwas Jod einige Zeit gekocht wurde. Je nach der Menge Jod wurden hellbraune, braune oder dunkelbraune Krystalle erhalten, die wohl verschieden viel Jod enthalten. Ein dunkelbraunes Präparat wurde näher untersucht. Zersetzung bei etwa 242° (k. Th.). Feine, braune, rechteckig abgeschnittene Nädelchen, die oft zu Büscheln vereinigt waren.

0,2633 g gaben 0,0343 K_2SO.
0,1308 g „ 0,0418 $BaSO_4$.
0,2030 g „ 0,0681 $BaSO_4$.
0,1279 g „ 10,7 cm³ Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.
0,1350 g verbrauchten 4,86 cm³ $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4S$, KJ_3	Gef.	
K	6,0	5,8	—
S	5,0	4,6	4,4
N	8,7	9,4	—
Polyjodid-Jod	39,3	45,7	—

5-Äthylformylamino-6-methylamino-uracil.

In eine siedende Lösung von 20 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 400 cm³ Wasser wurden 10 g Äthylmethyl-desoxyharnsäure in einigen Anteilen eingetragen. Dann wurde noch 5 Minuten im Kochen erhalten. Unter Umrühren wurde das Barium vorsichtig mit verdünnter, heißer Schwefelsäure ausgefällt, wobei ein Überschuß vermieden wurde. Es wurde mit etwas Tierkohle aufgekocht und durch Filtrierpapiermasse abgesogen. Das Filtrat wurde bei gutem Vakuum auf dem Wasserbade eingekocht. Die Ausbeute betrug nur 3 g. Kurze, derbe, sechsseitige Prismen oder Doppelpyramiden.

Besser war die Ausbeute mit Kalkwasser. 0,5 g

Digitized by Google

Äthylmethyl-desoxyharnsäure wurde in 100 cm³ siedendem Kalkwasser gelöst, und die Lösung 15 Minuten im Kochen gehalten. Mit Oxalsäure wurde eben schwach angesäuert, die Lösung mit etwas Tierkohle gereinigt, und das Filtrat bei Unterdruck eingekocht. Ausbeute 0,3 g. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zeigten reine Präparate bei 262° (k. Th.) Aufschäumen; die Schmelze wurde wieder fest und schmolz nunmehr bei 340° (k. Th.) unter Aufschäumen und Braunschwarzfärbung. Beim ersten Schmelzpunkte war also Wasser ausgetreten und Äthylmethyl-desoxyharnsäure zurückgebildet worden.

Behufs Reinigung wurde das Präparat in der zwanzigfachen Menge Eisessig gelöst und mit dem doppelten Raume Äther verdünnt. Bei Kühlung durch Eis kamen dünne, sechsseitige, schwach gelbstichige Krystalle ohne Krystalleisessig; ebenso bei Krystallisation aus Alkohol.

0,1146 g gaben 0,1909 CO_2 und 0,0607 H_2O.
0,1269 g „ 28,6 cm³ Stickgas bei 17° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}O_3N_4$	Gef.
C	45,3	45,4
H	5,7	5,9
N	26,4	26,2

Der Stoff löste sich äußerst leicht in Wasser; wenig in Alkohol (Löslichkeit etwa 1) und Eisessig; kaum oder gar nicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Auffallend war die Fluorescenz der essigsauren Lösung. Nach Abrauchen mit Chlorwasser oder Salpetersäure wurde mit Ammoniak Murexidreaktion erhalten.

Überführung in Äthylmethyl-desoxyharnsäure. 0,2 g wurde etwa 15 Minuten mittels eines Ölbades auf 290° erhitzt. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 0,1 g.

5-Äthylamino-6-methylamino-uracil.

Eine Lösung von 1 g der eben besprochenen Formylverbindung in 30 cm³ stark chlorwasserstoffhaltigem Me-

Digitized by Google

thylalkohol wurde gekocht, bis sich feine seidige Nädelchen abzuscheiden begannen. Beim Kühlen mit Eis vermehrte sich die Krystallmenge stark. Ausbeute 1 g salzsaures Äthylaminomethylamino-uracil. Zur Überführung in die freie Base wurde das Salz mit 6 cm^3 2 n-Natronlauge verrieben und unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach Ansäuern mit einigen Tropfen Eisessig kamen schmale, lange Nadeln. Ausbeute 0,7 g. Schmelzp. 235° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

0,1112 g gaben 0,1852 CO_2 und 0,0678 H_2O.
0,1100 g „ 28,9 cm^3 Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{12}O_2O_4$	Gef.
C	45,6	45,4
H	6,6	6,8
N	30,4	30,4

Der Stoff löste sich in siedendem Wasser mit der Löslichkeit 2; in Alkohol mit der Löslichkeit etwa 1; in den übrigen üblichen Lösungsmitteln löste er sich kaum. Feuchte Präparate zersetzten sich an der Luft langsam, wobei sie gelb und schmierig wurden. Silbernitrat wird schon bei Zimmertemperatur reduziert.

Salzsaures Salz. Das salzsaure Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Es wurde aus chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, schmale Prismen mit zugespitzten Enden. Zersetzp. 280° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbbraunfärbung.

0,1034 g gaben 0,0699 AgCl.

	Ber. für $C_7H_{12}O_2N_4$, HCl	Gef.
Cl	16,1	16,7

Formylverbindung. Bei halbstündigem Kochen löste sich 0,5 g Äthylaminomethylaminouracil in 20 cm^3 konzentrierter Ameisensäure. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, wobei 0,5 g der oben beschriebenen Formylverbindung in kurzen, derben Krystallen erhalten wurde. Die Schmelzerscheinungen waren wie beschrieben.

Digitized by Google

5-Äthylamino-6-methylamino-uracilcarbonsäureäthylester.

Eine Lösung von 0,7 g salzsaurem Äthylaminomethylamino-uracil in 5 cm³ Wasser wurde mit 0,5 g Chlorameisensäureäthylester unter langsamer Zugabe von 4 cm³ 2 n-Natronlauge geschüttelt. Als die Ölschicht verbraucht war, wurde mit wenig Eisessig angesäuert und im Vakuumexsiccator eingeengt. Dabei schied sich 0,5 g Urethan in kleinen, derben, rechteckig abgeschnittenen Prismen aus. Umkrystallisiert wurde aus entwässertem Alkohol. Sintern von 320° ab; Schmelzp. 326° (k. Th.) unter Dunkelbraunfärbung, wobei wohl Ringschluß zur 7-Äthyl-9-methylharnsäure, die sich in reinem Zustande bei 355° unter Dunkelfärbung zersetzt, eingetreten ist.

0,1330 g gaben 0,2292 CO_2 und 0,0774 H_2O.
0,0948 g „ 17,9 cm³ Stickgas bei 14° und 754 mm Druck

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4N_4$	Gef.
C	46,9	47,0
H	6,3	6,5
N	21,9	22,0

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser; weniger in Eisessig; sehr wenig in Alkohol (Löslichkeit etwa 0,1). Benzol; noch weniger oder gar nicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

7-Äthyl-9-methylharnsäure und Abkömmlinge der 7-Äthyl-9-methylharnsäure.

Die bisher nicht zugängliche 7-Äthyl-9-methylharnsäure wurde durch Oxydation der zugehörigen Desoxyharnsäure mit Hypojodit erhalten. Die Ausbeute war nicht schlecht; doch ist der Weg lang und zur Gewinnung größerer Mengen deshalb nicht bequem.

5 g polyjodwasserstoffsaures Salz der Äthylmethyldesoxyharnsäure wurden bei Zimmertemperatur mit 30 cm³ 2 n-Natronlauge verrieben. Das entfärbte Gemisch wurde schnell zum Sieden erhitzt, noch heiß mit etwas konz. Salzsäure angesäuert, von frei werdendem Jod durch etwas Schwefeldioxydlösung befreit und gekühlt. Aus-

Digitized by Google

beute 1,2—1,5 g. Die Ausbeute war etwas besser, wenn kleinere Mengen umgesetzt wurden: aus 2 g wurden 0,6—0,7 g erhalten. Schmale, lanzettliche Blättchen, die oft zu kammartigen Gebilden zusammengewachsen waren. Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser. Schmelzp. 355° (k. Th.) unter Anfschäumen und Dunkelfärbung. Der Stoff ist dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Isomeren außerordentlich ähnlich.

0,1477 g gaben 0,2485 CO_2 und 0,0604 H_2O.
0,1143 g „ 0,1904 CO_2 „ 0,0479 H_2O.
0,1394 g „ 33,0 cm³ Stickgas bei 21° und 752 mm Druck.
0,1129 g „ 26,7 cm³ „ „ 19° „ 747 mm „

	Ber. für $C_8H_{10}O_3N_4$	Gef.	
C	45,7	45,9	45,9
H	4,8	4,6	4,7
N	26,7	26,7	26,7

Der Stoff löste sich leicht in heißem Eisessig; weniger in siedendem Wasser (Löslichkeit etwa 0,9); kaum oder gar nicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

Statt vom polyjodwasserstoffsauren Salze konnte von der freien Äthylmethyl-desoxyharnsäure ausgegangen werden. 1 g wurde mit 1,8 g Jod und 20 cm³ 2 n-Natronlauge verrieben, und die Lösung in gleicher Weise, wie oben beschrieben wurde, gekocht und aufgearbeitet. Ausbeute 0,2 g. Auch konnte die Äthylmethylthioharnsäure in *einer* Umsetzungsfolge in Äthylmethylharnsäure übergeführt werden. Eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 1 g in 30 cm³ 2 n-Natronlauge wurde mit einer ohne Erwärmen bereiteten Lösung von 5 g Jod in 30 cm³ 2 n-Natronlauge gemischt. Es wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nach einigen Stunden, wie beschrieben, weiter verarbeitet. Ausbeute 0,3 g.

7-Äthyl-9-methylharnsäureglykol.

In ein Gemisch von 1 g Äthylmethylharnsäure und 40 cm³ Wasser wurde unter Kühlung durch Eis lebhaft Chlor geleitet. Nach $^1/_2$ Stunde war alles bis auf ein halbfestes Häutchen in Lösung gegangen. Mittels Durch-

Digitized by Google

saugens von Luft wurde freies Chlor entfernt, filtriert und im Vakuumexsiccator eingedunstet. Aus der sirupösen Masse schied sich beim Verreiben mit wenig Wasser etwa 0,5 g des Glykols ab. Umkrystallisiert wurde aus 3 cm³ Wasser von 50°. Schmale, lange Prismen, die meist zu Büscheln vereinigt waren. Schmelzp. 240° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung.

0,1272 g gaben 25,4 cm³ Stickgas bei 15° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}O_5N_4$	Gef.
C	23,0	23,1

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Wasser; etwas weniger in Eisessig; wenig in Benzol; kaum oder gar nicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

7-Äthyl-9-methylharnsäureglykol-methylhalbäther.

In ein Gemisch von 1 g Äthylmethylharnsäure und 25 cm³ Methylalkohol wurde unter Kühlung durch Eis und Kochsalz einige Minuten rasch Chlor geleitet. Die Lösung wurde durch einen Strom Luft von der Hauptmenge gelösten Chlors befreit und im Vakuumexsiccator stark eingeengt, bis Krystalle zu kommen begannen. Beim Verreiben mit einigen Tropfen Methylalkohol vermehrte sich die Krystallabscheidung. Ausbeute 1,2 g feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Umkrystallisiert wurde aus 5 cm³ Methylalkohol. Schmelzp. 131° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1021 g gaben 19,3 cm³ Stickgas bei 15,5° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_5N_4$	Gef.
N	21,7	22,0

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr reichlich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester; in Benzol bei schwachem Erwärmen. Äther löste ihn kaum.

7-Äthyl-9-methylharnsäureglykol-äthylhalbäther.

In gleicher Weise wurde 0,5 g Äthylmethylharnsäure mit 15 cm³ entwässertem Äthylalkohol umgesetzt.

Digitized by Google

Das Rohprodukt wurde aus 10—15 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g. Dünne, unregelmäßig endigende Blättchen oder bei schneller Krystallabscheidung feine Nädelchen. Schmelzp. 193° (k. Th.) ohne Aufschäumen und ohne Färbung.

0,1119 g gaben 20,2 cm³ Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5N_4$	Gef.
N	20,6	20,9

Dieser Stoff löste sich sehr reichlich in warmem Wasser; leicht in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol; kaum in Äther.

V. 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure;

von *Heinrich Biltz* und *Hans Bülow*.

Als Ausgangsmaterial wurde 1,7-Dimethyluramil verwendet, das nach der Vorschrift von H. Biltz und P. Damm[1]) hergestellt wurde. Die Umsetzung, die zu ihm führt, ist etwas launisch und liefert nicht jedesmal eine gute Ausbeute. Es gelang vor der Hand noch nicht, sie sicherer zu gestalten.

1,7,9-Trimethyl-8-thiopseudoharnsäure.

Eine Lösung von 10 g 1,7-Dimethyluramil in 50 cm³ 2n-Natronlauge wurde mit 4,8 g Methylsenföl (1.1 Mol.) 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Filtrat wurde mit einer Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach Anreiben der Gefäßwandung mit einem Glasstabe schieden sich 10,5 g Krystalle ab. Sie wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, wobei durch den Alkohol gelbe, amorphe Verunreinigungen entfernt wurden. Durch Kochen des Filtrates wurde 0,9 g Trimethyl-8-thioharnsäure erhalten.

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ber. d. d. chem. Ges **46**, 3671 (1913).

Digitized by Google

Die Trimethylthiopseudoharnsäure wurde durch Lösen in der 6fachen Menge halbkonz. Ammoniaklösung, Kühlen und Ansäuern des Filtrates gereinigt. Kurze, derbe Kryställchen, anscheinend Oktaeder. Zersetzp. 177—178° (k. Th.) unter Aufschäumen, aber ohne Färbung. Der Zersetzungspunkt stieg auf 185°, als das Präparat in der 60fachen Menge Alkohol gelöst und durch Einkochen des Filtrates auf etwa die Hälfte zum Auskrystallisieren gebracht wurde.

0,1987 g gaben 0,2859 CO_2 und 0,0914 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_2N_4S$	Gef.
C	39,3	39,2
H	5,0	5,1

Der Stoff löste sich ziemlich reichlich in kochendem Eisessig und Wasser; wenig in Alkohol; sehr wenig oder gar nicht in Aceton, Chloroform, Äther, Petroläther.

1,7,9-Trimethyl-8-thioharnsäure.

Die Trimethylthiopseudoharnsäure geht beim Kochen ihrer wäßrigen, schneller ihrer salzsauren Lösung in Trimethylthioharnsäure über. So wurden aus 10 g Trimethylthiopseudoharnsäure und 80 cm³ 5prozentiger Salzsäure 9,2 g Trimethylthioharnsäure erhalten. Nach Krystallisation aus Wasser schmolz sie bei 317° (k. Th.) zu einer braunen Flüssigkeit, nachdem vorher Sintern und Dunkelfärbung eingesetzt hatte.

0,2418 g gaben 52,9 cm³ Stickgas bei 21° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4S$	Gef.
N	24,8	24,9

Das Präparat löste sich in siedendem Wasser mit der Löslichkeit 1,4; in siedendem Alkohol mit der Löslichkeit 1,7. Aus Wasser kamen bei schneller Abkühlung schmale Blättchen, die oft lanzettlich zugespitzt waren: bei langsamer Krystallabscheidung schön ausgebildete, flache, lange Prismen. Aus Alkohol kamen lange mehrseitige Prismen oder — bei langsamer Krystallisation — kürzere, derbere Krystalle mit domatischer Endigung.

Digitized by Google

Herstellung aus 7,9-Dimethylthioharnsäure. Dieselbe 1,7,9-Trimethylthioharnsäure entsteht bei Einwirkung von Dimethylsulfat auf 7,9-Dimethyl-8-thioharnsäure. Die Methylierung entspricht völlig der unter gleichen Umständen erfolgenden Überführung von 7,9-Dimethylharnsäure in 1,7,9-Trimethylharnsäure.[1])

Eine Lösung von 5 g 7,9-Dimethylthioharnsäure und 8 g Stangenkali in 50 cm³ heißem Wasser wurde schnell abgekühlt, so daß sich das Kaliumsalz noch nicht abschied, und bei Zimmertemperatur nach und nach mit 9 g Dimethylsulfat geschüttelt. Beim Ansäuern mit Salzsäure schieden sich 2 g Trimethylthioharnsäure ab. Aus Wasser krystallisierten lange Prismen, die wie das oben beschriebene Präparat bei 317° (k. Th.) zu einer braunen Schmelze schmolzen.

0,1655 g gaben 36,4 cm³ Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4S$	Gef.
N	24,8	25,0

1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure nach der Nitritmethode.

In ein Gemisch von 10 g 1,7,9-Trimethyl-8-thioharnsäure und 80 cm³ halbkonz. Salzsäure wurden unter dauerndem Bewegen mittels eines Rührwerkes in etwa $2\,^1/_2$ Stunden nach und nach 20 g fein zerriebenes Natriumnitrit eingetragen. Nun wurde mit gleich viel Alkohol verdünnt, mit Eis gekühlt und nach 1 Stunde abgesogen. Das Rohprodukt wurde über das schwerlösliche polyjodwasserstoffsaure Salz gereinigt und aufgearbeitet. Es wurde dazu in 200 ccm³ Wasser gelöst, die Lösung mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure, 10 g Kaliumjodid und dann so lange mit einer starken Jodjodkaliumlösung versetzt, bis die Lösung über dem dunklen Krystallniederschlage deutlich braun aussah. Nach einiger Zeit wurde abgesogen, mit Wasser, etwas Alkohol und viel Äther gewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Ausbeute etwa 25 g.

[1]) H. Biltz u. H. Bülow, diese Annalen **423**, 161 (1921).

Digitized by Google

Zur Abspaltung des Polyjodid-Jodes wurde in ein Gemisch von 13 g fein zerriebenem Polyjodid und 50 cm^3 Wasser so lange Schwefeldioxyd geleitet, bis eine farblose Lösung entstanden war. Sie wurde mit einem Strome Kohlendioxyd von schwefliger Säure und mit Bariumchlorid vorsichtig von Schwefelsäure befreit; dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingekocht. Aus der Lösung des sirupösen Rückstandes in 20 cm^3 siedendem Alkohol kamen beim Kühlen mit Eis 4,5 g jodwasserstoffsaure 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure.

Die freie 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure wurde durch Aufnehmen von 4 g ihres jodwasserstoffsauren Salzes in etwa 100 cm^3 Wasser, Niederschlagen des Jods mit Bleicarbonat, Entbleien des Filtrates mit Schwefelwasserstoff und Einkochen des nun erhaltenen Filtrates bei Unterdruck auf dem Wasserbade erhalten. Ausbeute 2,7 g; also quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus der 4-fachen Menge Wasser wurden kleine Blättchen von rhombischem Umrisse erhalten, die 1 Mol. Wasser enthielten. Schmelzp. 348° (k. Th.) unter Bildung einer braungelben Schmelze; etwas vorher war Sintern zu beobachten; das Anhydrid wie das Hydrat gaben denselben Wert. Der Stoff ließ sich auch aus der 110-fachen Menge Alkohol bequem umkrystallisieren, wobei wasserfreie Krystalle kamen.

0,2223 g gaben 0,0185 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, H_2O	Gef.
H_2O	8,5	8,3

Ein entwässertes Präparat gab folgende Werte:

0,1231 g gaben 0,2230 CO_2 und 0,0574 H_2O.
0,1496 g „ 37,3 cm^3 Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	49,5	49,4
H	5,2	5,2
N	28,9	28,9

Bestimmung des Molekelgewichts. In 25,1 g Eisessig gaben 0,1032, 0,2033, 0,3089 g aus Alkohol umkrystallisiertes Anhydrid die Erniedrigungen des Erstarrungspunktes 0,084°, 0,156°, 0,224°.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_{10}O_3N_4$	Gef.		
Mol	194	191	202	214

Trimethyl-desoxyharnsäure löst sich sehr reichlich in siedendem Wasser, Eisessig; weniger in Alkohol, und zwar das Hydrat in der etwa 60fachen, das Anhydrid in der etwa 110fachen Gewichtsmenge. In den übrigen üblichen Lösungsmitteln löst sie sich wenig oder nicht. Wegen der großen Löslichkeit in Wasser wurde zum Herausarbeiten der Trimethyl-desoxyharnsäure aus ihrem bei der Entschwefelung erhaltenen rohen, salzsauren Salze der beschriebene Weg über das trijodwasserstoffsaure Salz gewählt; bei anderer Arbeitsweise wären wesentliche Verluste kaum zu vermeiden gewesen. Der in der vorhergehenden und folgenden Abhandlung beschriebene Weg wurde erst später gefunden.

Salzsaures Salz. Eine Probe Trimethyl-desoxyharnsäure wurde in wenig konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Alkohol verdünnt und gekühlt. Es kamen schöne, lange, verfilzte Nadeln, die sich bei 231° (k. Th.) unter Aufschäumen zersetzten.

Jodwasserstoffsaures Salz. 5 g des oben beschriebenen jodwasserstoffsauren Salzes wurden aus 80 cm³ siedendem Alkohol, dem 5 cm³ entfärbte, konz. Jodwasserstoffsäure zugesetzt waren, umkrystallisiert. Schöne, glänzende, langgestreckte, rechteckige Blättchen. Zersetzp. 249° (k. Th.) unter Aufschäumen; etwa 10° vorher zeigten sich Sintererscheinungen.

0,3062 g gaben 0,2241 AgJ.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ	Gef.
HJ	39,7	39,9

Trijodwasserstoffsaures Salz. Zur Herstellung eines reinen Präparates wurde eine Lösung von 0,3 g 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure in 60 cm³ Wasser mit 3 g Kaliumjodid, 3 cm³ rauchender Jodwasserstoffsäure und dann mit starker Jodjodkaliumlösung so lange versetzt, bis die über der Fällung stehende Lösung braun aussah. Schön glänzende, braune, aber schlecht ausgebildete

Digitized by Google

Krystallblättchen. Sie wurden abgesogen und mit Wasser, wenig Alkohol und viel Äther gewaschen, bis der Äther farblos ablief. Ausbeute 0,8 g. Starkes Sintern von 208°; dann setzte Zersetzung ein, bis die Masse bei etwa 260° allmählich aufschäumte.

0.2125 g gaben 0,1433 J.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, HJ_3	Gef.
J	66,1	67,4

Salpetersaures Salz. Aus der Lösung einer Probe 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure in sehr wenig halbkonz. Salpetersäure schied sich nach Verdünnen mit Alkohol beim Anreiben der Gefäßwandung das salpetersaure *Salz* als sehr feine Nädelchen ab. Es sinterte von 125° ab und zersetzte sich bei weiterer Temperatursteigerung langsam unter Aufschäumen; das Aufschäumen ließ nach, und bei etwa 160° war die Masse wieder fest geworden. Bei höherer Temperatur trat wieder Zersetzung ein.

Goldchlorwasserstoffsaures Salz. Eine heiße Lösung von 0,3 g Trimethyl-desoxyharnsäure in 6 cm³ halbkonz. Salzsäure wurde mit 6 cm³ 10-prozentiger Goldchlorwasserstofflösung versetzt. Sofort kamen feine, sattgelbe Nädelchen. Ausbeute 0,7 g. Zersetzp. 267° (k. Th.) unter Aufschäumen; etwas vorher begann Sintern.

0.2662 g gaben 0,0981 Au.

	Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$, $HAuCl_4$	Gef.
Au	36,9	36,9

1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure nach der Jodmethode.

5 g 1,7,9-Trimethyl-8-thioharnsäure lösten sich in einem Gemische von 300 cm³ Wasser, 25 g Natriumhydrocarbonat und 10 g Kaliumjodid unter Entweichen von Kohlendioxyd. Innerhalb zweier Stunden wurde unter Kühlung mit Eis und dauerndem Rühren 25 g fein zerriebenes Jod in kleinen Anteilen eingetragen. Dabei schied sich unter weiterem Entweichen von Kohlendioxyd das braune trijodwasserstoffsaure Salz ab. Nun wurde mit Eisessig angesäuert und eine weitere $^1/_2$ Stunde in Eis-

Digitized by Google

wasser stehen gelassen. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser, Alkohol, viel Äther und Trocknen bei milder Wärme wurde 13—14 g Ausbeute erhalten.

Das trijodwasserstoffsaure Salz wurde mit 50 cm^3 Wasser verrieben und durch Einleiten von Schwefeldioxyd reduziert. Es blieb 0,8 g eines fast farblosen, schwer löslichen Stoffes ungelöst. Das Filtrat wurde durch einen Strom Kohlendioxyd von Schwefeldioxyd, dann mit Bariumchloridlösung sorgfältig von Schwefelsäure befreit und bei Unterdruck auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft. Nach Aufnehmen des Rückstandes mit 30 cm^3 siedendem Alkohol und Entfärben durch ein Körnchen Phosphoniumjodid krystallisierten 4,5 g vom jodwasserstoffsauren Salze der 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure aus. Erneutes Krystallisieren aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol lieferte lange, rechteckige Blättchen, die sich bei 249° (k. Th.) unter Aufschäumen zersetzten, also die gleichen Eigenschaften wie das oben beschriebene Präparat zeigten. Die wie oben daraus gewonnene 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure verhielt sich in jeder Beziehung, wie beschrieben ist; aus 1,0 g wurde 0,6 g erhalten.

3-Methyl-5-methylformylamino-6-methylamino-uracil.

0,5 g 1,7,9-Trimethyl-desoxyharnsäure wurde in eine siedende Lösung von 1 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 20 cm^3 Wasser eingetragen, und die Lösung einige Minuten im Kochen erhalten. Nun wurde die Lösung unter Vermeidung eines Überschusses vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, und das schwach sauere Filtrat bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 0,5 g. Rechteckig umgrenzte, oft dicke Täfelchen.

0,1228 g gaben 0,2029 CO_2 und 0,0601 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_3N_4$	Gef.
C	45,3	45,1
H	5,7	5,5

Digitized by Google

Der Stoff löste sich reichlich in warmem Wasser; etwas weniger in Alkohol (Löslichkeit etwa 2,5). Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sinterte er bei etwa 267° (k. Th.), wobei Wasser abgespalten wurde; bei schneller Temperatursteigung war Aufschäumen zu beobachten. Bei weiterem Erhitzen sinterte der weiße, wieder fest gewordene Rückstand bei etwa 330° und schmolz bei etwa 345° (k. Th.) zu gelblicher Masse. Es hatte sich also bei 267° Trimethyl-desoxyharnsäure zurückgebildet, die sich durch ihren Schmelzpunkt kenntlich machte.

VI. 1,3,7,9-Tetramethyl-desoxyharnsäure:

von *Heinrich Biltz* und *Dorothea Heidrich.*

Zur Abrundung der Untersuchung methylierter Desoxyharnsäuren wurde auf Darstellung und Bearbeitung der Tetramethyl-desoxyharnsäure Wert gelegt. Sie enthält keinen unmittelbar am Stickstoff stehenden Wasserstoff. All ihr Wasserstoff ist als Methyl vorhanden. Da sie sich leicht und glatt in Tetramethylharnsäure überführen läßt, müssen beide Stoffe im Aufbaue gleich sein. Diese Erfahrungen führen zu der aufgestellten Formel der Desoxyharnsäuren und liefern für sie eine Bestätigung.

Die Untersuchung wurde durch die große Löslichkeit der Stoffe in Wasser etwas erschwert. Auch war das Ausgangsmaterial nicht bequem zu gewinnen. Der naheliegende Versuch, den aus Kaffein über 8-Chlorkaffein leicht zu gewinnenden Methyläther des 8-Thiokaffeins bei höherer Temperatur zu Tetramethyl-8-thioharnsäure umzulagern, versagte, da das Methyl zu fest am Schwefel haftet. Dagegen konnte Tetramethylthioharnsäure sowohl aus 1,3,7-Trimethyluramil und Methylsenföl als auch durch Methylieren von 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure und Zusammenschließen der zunächst entstehenden Tetra-

Digitized by Google

methylthiopseudoharnsäure bereitet werden. Aus Trimethyluramil ließ sich die Tetramethylthiopseudoharnsäure bequem herstellen.

Tetramethyl-8-thiopseudoharnsäure;
von *H. Bülow.*

Tetramethyl-8-thiopseudoharnsäure wurde ebenso wie die bisher besprochenen Thiopseudoharnsäuren, nämlich aus 1,3,7-Trimethyluramil, hergestellt.

15 g Trimethyluramil wurde in einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser aufgenommen. Diese Lösung wurde 12 Stunden mit 6,5 g Methylsenföl geschüttelt. Von einer geringen Menge Abscheidung wurde abfiltriert, das Filtrat mit Eis gekühlt und mit wenig konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Dabei schied sich die Hauptmenge Tetramethylthiopseudoharnsäure als zusammenhängende Masse ab; ein weiterer Teil kam langsam und feinkrystallinisch beim Anreiben der Wandung heraus. Zusammen 14 g. Durch Einkochen des Filtrates wurden noch etwa 1,4 g Tetramethylthioharnsäure erhalten.

Die zusammengeklumpte Hauptmenge wurde auf Ton gestrichen und dabei fest. Der Stoff konnte bei vorsichtigem Arbeiten aus heißem Wasser oder aus Alkohol (Löslichkeit etwa 20) umkrystallisiert werden. Mehrseitige Prismen mit dachförmigem Ende. Zersetzung bei langsamer Temperatursteigerung 165° (k. Th.) unter langsamem Aufschäumen und Gelbfärbung.

0,2346 g gaben 44,6 cm³ Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_3N_4S$	Gef.
N	21,7	22,0

Tetramethylthiopseudoharnsäure schließt außerordentlich leicht zu Tetramethylthioharnsäure zusammen.

Tetramethylthioharnsäure.

Zur Herstellung von Tetramethylthioharnsäure wurde eine Lösung von 15 g Trimethyluramil in 60 cm³ 2n-

Digitized by Google

Natronlauge 12 Stunden mit 6,5 g Methylsenföl geschüttelt. Das klare Filtrat wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei auftretender Schaum durch Umrühren unter Zugabe von wenig Alkohol und Äther zum Niedergehen veranlaßt wurde. Dann wurde aufgekocht und, wenn die Masse zu stoßen begann, noch 10 Minuten im Wasserbade erhitzt. Unter Aufarbeiten der Mutterlauge wurden insgesamt 14,5 g erhalten.

Da die Gewinnung von 1,3,7-Trimethyluramil[1]) umständlich, nicht billig und bei der Herstellung aus Dimethyldialursäure auch nicht ganz zuverlässig ist, wurde ein anderer Weg ausgearbeitet, bei dem 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat umgesetzt wurde. Die Tetramethylthiopseudoharnsäure ließ sich aus der erhaltenen Lösung nicht bequem isolieren, wohl aber durch Kochen mit Salzsäure in Tetramethylthioharnsäure überführen, die sich dann als schwer löslich ausschied.

Eine Lösung von 10 g 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure in 60 cm^3 2n-Natronlauge wurde unter kräftigem Umschütteln nach und nach mit 20 g Dimethylsulfat versetzt; dabei wurde von Zeit zu Zeit unter der Wasserleitung gekühlt. Nach Verbrauch des Dimethylsulfats wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und aufgekocht. Beim Abkühlen schied sich die Tetramethylthioharnsäure als dichte, flockige Masse ab. Die Ausbeute betrug nur die Hälfte der berechneten und ließ sich auf keine Weise vergrößern. Immerhin war dieser Weg der Darstellung dem aus 1,3,7-Trimethyluramil vorzuziehen und wurde von uns meistens benutzt. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 255—258° (k. Th.) ohne Zersetzung; einige Grade vorher begann Sintern.

0,1598 g gaben 0,2640 CO_2 und 0,0751 H_2O.
0,1791 g „ 36,7 cm^3 Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.
0,2247 g „ 45,6 cm^3 „ „ 21° „ 764 mm „

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 564 (1897); H. Biltz P. Damm, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3673 (1913).

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4S$	Gef.	
C	45,0	45,1	—
H	5,0	5,3	—
N	23,3	23,5	23,2

Die ersten zwei Analysen waren mit einem Präparate aus Trimethyluramil, die letzte N-Bestimmung mit einem aus 7,9-Dimethylpseudoharnsäure gewonnenen Präparate ausgeführt.

Tetramethylthioharnsäure löste sich in siedendem Wasser mit der Löslichkeit etwa 0,9, in siedendem Alkohol mit der Löslichkeit etwa 0,7. Sie krystallisierte in feinen Nädelchen und gab die Murexidreaktion nicht.

Versuch zur Herstellung von Tetramethylthioharnsäure aus Kaffein-8-methylthioläther.

Zur Herstellung des noch nicht beschriebenen *Kaffein-8-methylthioläthers* wurden 5 g 1,3,7-Trimethyl-8-thioharnsäure (8-Thiolkaffein)[1]) vom Schmelzp. 308° (k. Th.) in 30 cm³ 4n-Natronlauge gelöst; die Lösung wurde mit 10 g Dimethylsulfat unter Kühlung durch Wasser gegeschüttelt. Nach Verbrauch der Hauptmenge Dimethylsulfat schieden sich schmale Blättchen von rechteckigem Umrisse ab. Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser (Löslichkeit 0,4). Schmelzp. 179—180° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1179 g gaben 24,5 cm³ Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4S$	Gef.
N	23,3	23,8

Es gelang nicht, den Stoff zu Tetramethyl-8-thioharnsäure umzulagern. Er veränderte sich nicht bei längerem Erhitzen auf über 260°. Bei höherer Temperatur sublimierte er unverändert. Diese Beständigkeit war nach der bekannten großen Neigung der Thiolgruppe zur Verätherung zu erwarten.

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 485 Anmerkung (1899).

Digitized by Google

1,3,7,9-Tetramethyl-desoxyharnsäure.

Tetramethyl-desoxyharnsäure ließ sich nach der Nitritmethode herstellen. 10 g Tetramethyl-8-thioharnsäure wurden in Mischung mit 80 cm^3 halbkonz. Salzsäure unter dauerndem Rühren während 1—1½ Stunde mit 22—24 g fein zerriebenem Natriumnitrit in kleinen Anteilen versetzt. Wie bei den beschriebenen Nitritoxydationen färbte sich die Masse auch hierbei unter starkem Aufschäumen zunächst orange; später ließ die Farbbildung nach und unterblieb schließlich ganz. Aus der farblosen Lösung schieden sich in geringer Menge feine Nädelchen ab. Sie wurden abfiltriert, und das Filtrat bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingeengt; nach Zugabe von konz. Natriumcarbonatlösung wurde völlig eingedampft. Der Rückstand wurde unter Rückfluß mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Filtrate krystallisierten etwa 6 g freie Tetramethyl-desoxyharnsäure in feinen Nädelchen, die sich bei längerem Stehen an der Luft gelblich färbten. Statt in der beschriebenen Weise kann die Tetramethyl-desoxyharnsäure aus der Oxydationslösung auch als Polyjodwasserstoffsalz gefällt werden; zur Gewinnung der freien Desoxyharnsäure ist das zuerst beschriebene Verfahren weitaus vorzuziehen. Zur Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 282° (k. Th.); bei weiterer Temperatursteigerung erfolgte gegen 310° (k. Th.) Aufschäumen und Dunkelrotfärbung. In kleinen Mengen ließ sie sich fast ohne Zersetzung sublimieren.

0,1101 g gaben 0,2080 CO_2 und 0,0579 H_2O.
0,1205 g „ 28,3 cm^3 Stickgas bei 16,5° u. 743 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$	Gef.
C	51,9	51,5
H	5,8	5,9
N	26,9	26,7

Der Stoff mußte langsam und bei hoher Temperatur verbrannt werden, weil sonst Methan unverbrannt entwich und Fehler verursachte; auch die übrigen Stoffe

Digitized by Google

dieser Untersuchungsreihe bereiteten bei der Elementaranalyse Schwierigkeiten.

Tetramethyl-desoxyharnsäure löste sich in Wasser sehr leicht; die Löslichkeit in Alkohol betrug etwa 2,5; in Eisessig war sie ähnlich; in den übrigen üblichen Lösungsmitteln löste sich der Stoff wenig oder nicht. Murexidreaktion trat nach Abrauchen mit Chlorwasser, nicht aber mit Salpetersäure auf. Der Geschmack war bitter

Nach der *Jodmethode* konnte Tetramethyl-desoxyharnsäure nicht erhalten werden, weil die entsprechende Thioharnsäure zur Salzbildung nicht fähig ist und sich deshalb in der Natriumhydrocarbonatlösung nicht löst. Bei Zugabe von Jod überzieht sich die am Boden liegende Tetramethylthioharnsäure mit einer Schicht Polyjodid, die sie vor weiterer Umsetzung schützt.

Salpetersaures Salz. Beim Versetzen einer heißen Lösung von 0,3 g Tetramethyl-desoxyharnsäure in 1 cm^3 halbkonz. Salpetersäure mit 10—15 cm^3 Alkohol und Kühlen kamen kleine, derbe, schlecht ausgebildete Kryställchen. Ausbeute 0,3 g. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 110—115° (k. Th.); bei weiterer Temperatursteigerung erfolgte bei 157° (k. Th.) Aufschäumen unter Gelbfärbung. Das Salz löste sich in Wasser sehr leicht.

0,1118 g gaben 25,0 cm^3 Stickgas bei 19° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, HNO_3	Gef.
N	25,8	25,9

Perchlorat. Aus einer Lösung von 0,2 g Tetramethyl-desoxyharnsäure in einigen Tropfen heißer 30 prozentiger Überchlorsäurelösung schieden sich nach Zugabe von 10—15 cm^3 Alkohol beim Kühlen mit Eis kleine, rechteckige Blättchen ab, die oft zu sternartigen Gebilden vereinigt waren. Ausbeute reichlich 0,2 g. Sintern von 226° ab; Zersetzp. 237° (k. Th.).

0,1077 g gaben 0,0130 Cl.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, $HClO_4$	Gef.
N	11,5	12.1

Digitized by Google

Jodwasserstoffsaures Salz. In gleicher Weise wurde aus 0,2 g Tetramethyl-desoxyharnsäure und farbloser Jodwasserstoffsäure das jodwasserstoffsaure Salz als dichte Flocken kleiner, feiner Nädelchen erhalten. Ausbeute 0,2 g. Zersetzp. 238° (k. Th.) unter Aufschäumen und Hellbraunfärbung; der Zersetzungspunkt wird durch Beimengungen stark herabgedrückt. Das Salz löste sich in Wasser außerordentlich leicht; weniger in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten kleine, vierseitige Nädelchen.

0,1124 g gaben 0,0802 AgJ.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, HJ	Gef.
J	37,8	38,6

Trijodwasserstoffsaures Salz. Auf Zugabe von Kaliumjodjodidlösung zu einer wäßrigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes kam ein dicker, brauner Niederschlag, der sich aus kaliumjodidhaltigem Wasser umkrystallisieren ließ. Dunkelbraune, schillernde Blättchen von unregelmäßiger Begrenzung. Sie wurden mit Äther gewaschen, bis dieser farblos ablief. Von 190° ab Sintern; Schmelzp. 195° (k. Th.); die tiefdunkelbraune Schmelze begann bei etwa 225° aufzuschäumen. Das Salz löste sich sehr leicht in Alkohol; ziemlich leicht in heißem Wasser.

0,1028 g verbrauchten 3,72 cm³ $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, HJ_3	Gef.
Polyjodidjod	43,0	45,9

Überführung in Tetramethylharnsäure. Ein Gemisch von 0,5 g des eben beschriebenen polyjodwasserstoffsauren Salzes mit 2—3 cm³ 2n-Natronlauge wurde rasch zum Sieden erhitzt. Nach Ansäuern mit etwas konz. Salzsäure und Bindung frei werdenden Jods durch einige Tropfen Schwefeldioxydlösung schied sich beim Kühlen 0,1 g Tetramethylharnsäure ab. Sie wurde an ihrer Löslichkeit in Chloroform, der Krystallform und dem Schmelzpunkte erkannt.

Auch aus Tetramethylthioharnsäure konnte Tetramethylharnsäure unmittelbar erhalten werden. 1 g wurde

Digitized by Google

in 30 cm³ warmer 2n-Natronlauge gelöst; die abgekühlte Lösung wurde mit einer kalt bereiteten Lösung von 5 g Jod in 30 cm³ 2n-Natronlauge einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Ansäuern und Kühlen schied sich langsam 0,2—0,3 g Tetramethylharnsäure ab.

1,3-Dimethyl-5-formylmethylamino-6-methylamino-uracil.

5 g Tetramethyl-desoxyharnsäure wurde in eine siedende Lösung von 10 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 200 cm³ Wasser eingetragen, und die Lösung etwa 10 Minuten gekocht. Dann wurde das Barium vorsichtig durch Eintropfen heißer, verdünnter Schwefelsäure ohne Überschuß ausgefällt. Die eben schwach sauer reagierende Lösung wurde mit etwas Tierkohle aufgekocht und durch ein Polster von Filtrierpapiermasse gesogen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur unter Unterdruck eingedampft, und der Rückstand aus etwa 100 cm³ entwässertem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 5 g. Kleine, schlecht ausgebildete Prismen. Zersetzp. 259—260° (k. Th.) unter Aufschäumen; die Schmelze wurde weiterhin wieder fest und zeigte jetzt die Schmelzerscheinungen der Tetramethyl-desoxyharnsäure. Daß diese bei höherer Temperatur in der Tat entsteht, wurde in einem besonderen Versuche festgestellt: 0,2 g wurde einige Minuten im Paraffinbade auf 270° erhitzt. Der Rückstand wie das Sublimat erwiesen sich als Tetramethyl-desoxyharnsäure.

0,1016 g gaben 0,1765 CO_2 und 0,0611 H_2O.
0,1388 g „ 29,8 cm³ Stickgas bei 18,5° u. 768 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	47.8	47,4
H	6,2	6,7
N	24,8	25,0

Die Formylverbindung löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Wasser, Eisessig; durch Zugabe von Äther konnte sie aus ihrer Lösung in Eisessig wieder

Digitized by Google

ausgeschieden werden; in Alkohol betrug die Löslichkeit etwa 5; wenig löslich in Benzol; noch weniger in Chloroform, Äther, Essigester, Aceton. Murexidreaktion trat nach Abrauchen mit Chlorwasser oder Salpetersäure ein. Silbernitratlösung wurde nur langsam reduziert.

1,3-Dimethyl-5,6-di-methylamino-uracil.

Salzsaures Salz. 2 g der eben beschriebenen Formylverbindung wurden mit 60 cm³ methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß gekocht, bis sich aus der siedenden Lösung Kryställchen abzuscheiden begannen. Nach Kühlung wurde abgesogen. Ausbeute 1,5 g salzsaures Salz. Beim Umkrystallisieren von 0,5 g aus etwa 2 cm³ halbkonz. Salzsäure kamen derbe, langgestreckte Prismen, oft Zwillinge. Zersetzp. 278° (k. Th.) unter Aufschäumen und Dunkelbraunfärbung. Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser.

0,1006 g gaben 0,0647 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2N_4$, HCl	Gef.
Cl	15,1	15,9

Freie Base. 1 g des salzsauren Salzes wurde in 5 cm³ Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Beim Kühlen mit Eis und Anreiben der Gefäßwandung schied sich langsam 1,3-Dimethyl-5,6-di-methylamino-uracil als schmale, lange Blättchen von rechteckigem Umrisse ab; oft auch Nädelchen. Ausbeute etwa 0,5 g. Feuchte Präparate färbten sich an der Luft bald dunkelgelb und wurden schmierig. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Zersetzp. 290° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung.

0,0968 g gaben 0,1711 CO_2 und 0,0560 H_2O.
0,1023 g „ 25,3 cm³ Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2N_4$	Gef.
C	48,5	48,2
H	7,1	6,5
N	28,3	28,6

Digitized by Google

Der Stoff löste sich sehr leicht in Wasser, Eisessig, die Löslichkeit in entwässertem, kochendem Alkohol betrug etwa 0,4. Die alkoholische Lösung färbte sich bei längerem Stehen dunkelrot und gab dann keine Krystalle mehr. Silbernitratlösung wurde stark reduziert. Murexidreaktion trat nach Abrauchen mit Chlorwasser oder Salpetersäure ein.

Formylierung. Eine Lösung von 0,5 g in 5 cm^3 Ameisensäure wurde $^1/_2$ Stunde gekocht und dann auf dem Wasserbade eingeengt. Es krystallisierte die Formylverbindung als kurze, derbe Prismen aus. Sie zeigte nach Umkrystallisieren aus Alkohol die oben angeführten Schmelzerscheinungen.

VII. 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure:

von *Heinrich Biltz* und *Hans Bülow.*

Als Ausgangsmaterial diente 7-Äthyluramil, das nach der Vorschrift von H. Biltz und M. Heyn[1]) leicht aus Harnsäure erhalten werden kann.

7,9-Diäthyl-8-thiopseudoharnsäure.

Eine Lösung von 40 g 7-Äthyluramil in 200 cm^3 2 n-Natronlauge wurde bei Zimmertemperatur 12 Stunden mit 24 g Äthylsenföl geschüttelt. Die Lösung wurde filtriert und unter Kühlung durch Eis mit konz. Salzsäure angesäuert: durch Zugabe von wenig Alkohol und Äther wurde die starke Schaumbildung zurückgedrängt. Nach einigen Stunden wurden 35 g 7,9-Dimethyl-8-thiopseudoharnsäure abgesogen; durch Aufkochen des Filtrats wurden etwa 8 g 7,9-Diäthyl-8-thioharnsäure erhalten.

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, diese Annalen **413**, 48 (1916).

Digitized by Google

Die Diäthylthiopseudoharnsäure wurde durch Lösen in verdünnter Ammoniaklösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Langgestreckte, zugespitzte Blättchen, die oft zu Büscheln vereinigt waren. Zersetzp. 208° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung; einige Grade vorher setzte Sintern ein.

0,1470 g gaben 28,4 cm³ Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_3N_4S$	Gef.
N	21,7	22,1

Der Stoff löste sich in warmem Wasser leicht; weniger, aber auch noch reichlich in Alkohol; wenig in Essigester; kaum in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther. Er ging schon beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in 7,9-Diäthyl-8-thioharnsäure über. Gegenwart von Säuren beschleunigte wesentlich. Er zeigte starke Murexidreaktion.

7,9-Diäthyl-8-thioharnsäure.

12 g 7,9-Diäthyl-8-thiopseudoharnsäure löste sich beim Eintragen in eine siedende Mischung von 150 cm³ Wasser und 50 cm³ konzentrierter Salzsäure. Beim Abkühlen krystallisierte 10,2 g 7,9-Diäthyl-8-thioharnsäure in Gestalt schmaler, langer, zugespitzter Blättchen. Zu ihrer Herstellung ist es nicht erforderlich, die Diäthylthiopseudoharnsäure zu isolieren: es genügt ihre, wie beschrieben hergestellte Rohlösung nach starkem Ansäuern kurze Zeit zu kochen und kalt auskrystallisieren zu lassen. So wurden aus 20 g 7-Äthyluramil glatt 23 g 7,9-Diäthylthioharnsäure erhalten. Kleine Mengen ließen sich aus Wasser bequem umkrystallisieren. Beim Erhitzen im Röhrchen war von etwa 340° ab Dunkelfärbung und bei etwa 369° (nicht korr.) Aufschäumen und Braunschwarzfärbung zu beobachten.

0,1499 g gaben 29,9 cm³ Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4S$	Gef.
N	23,3	23,1

Digitized by Google

Der Stoff löste sich in siedendem Wasser nur wenig: 1 Teil in 750 Teilen; leichter in Alkohol (Löslichkeit etwa 0,3); in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln löste er sich sehr wenig oder gar nicht. Er gab, wie die übrigen bisher untersuchten 7,9-Dialkyl-8-thioharnsäuren die Murexidreaktion nicht.

Entschwefelung zu 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure.

In ein Gemisch von 50 g Natriumhydrocarbonat, 30 g Kaliumjodid und 600 cm^3 Wasser wurden 10 g 7,9-Diäthyl-8-thioharnsäure eingetragen; sie löste sich unter Entweichen von Kohlendioxyd. Nun wurde mit Eis gekühlt, und unter dauerndem Mischen mit einem Rührwerke 50 g fein zerriebenes Jod portionsweise während zweier Stunden eingetragen. Dabei schied sich unter Kohlensäureentwicklung ein braunes *polyjodwasserstoffsaures Salz der 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure* in Nädelchen ab. Schließlich ließ die Entwicklung von Kohlendioxyd nach. Nun wurde mit Essigsäure angesäuert, abgesogen und mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen, bis dieser farblos ablief. Getrocknet wurde im Vakuumexsiccator. Ausbeute 18—20 g. Der Stoff begann beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von etwa 150° ab zu sintern, und zersetzte sich bei etwa 220° (k. Th.) unter Aufschäumen.

10 g Polyjodid wurde mit 40 cm^3 Wasser übergossen, und Schwefeldioxyd eingeleitet, bis sich alles umgesetzt hatte. Von einigen hellen Flocken wurde abfiltriert, und das Filtrat mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt. In 2—3 Stunden schieden sich 3 g *jodwasserstoffsaure Diäthyl-desoxyharnsäure* ab. Aus dem Filtrate ließ sich der Rest wieder als Polyjodid mit Kaliumtrijodidlösung fällen. Zur Reinigung wurde 1 g jodwasserstoffsaures Salz aus 4 cm^3 verdünnter, farbloser Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert. Es kamen gestreckte, rechteckige Blättchen. Schmelzp. 262° (k. Th.) unter Zersetzung.

Digitized by Google

0,2124 g gaben 0,0799 J.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, HJ	Gef.
J	37,8	37,6

Trijodwasserstoffsaures Salz. Ein Salz der Dijodwasserstoffsäure HJ_2 wurde gefaßt, als in eine Lösung von 1 g jodwasserstoffsaurem Salz und 1 g Kaliumjodid in 10 cm³ Wasser verdünnte Kaliumjodjodidlösung getropft wurde; es kam sofort ein rostbrauner Niederschlag. Sobald seine Farbe dunkler zu werden begann, wurde durch Zugabe einiger Tropfen Schwefeldioxydlösung wieder aufgehellt und abgesogen. Mit Alkohol und Äther wurde nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute über 1 g. Schöne, braune Nadeln. Schmelzp. 225° (k. Th.) unter Aufschäumen, nachdem schon von etwa 200° ab Sintern eingesetzt hatte.

0,2282 g gaben 0,1974 CO_2, 0,0580 H_2O, 0,1240 J.
0,1855 g „ 20,1 cm³ Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, HJ_2	Gef.
C	23,3	23,6
H	2,8	2,8
N	12,1	12,3
J	54,8	54,3

Wird bei der eben beschriebenen Darstellung des Polyjodids mehr Kaliumjodjodidlösung zugesetzt, so entsteht ein jodreicherer Niederschlag von dunklerer Färbung, der quantitativ ausfällt. Anscheinend bildet sich ein Salz der *Trijodwasserstoffsäure*.

7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure. Eine Lösung von 8 g jodwasserstoffsaurem Salze in 150 cm³ Wasser wurde mit Bleioxyd und etwas Bleicarbonat geschüttelt, bis die Lösung jodfrei geworden war. Aus dem Filtrate wurde eine kleine Menge aufgenommenen Bleies mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat bei Unterdruck eingekocht. Der Rückstand wurde mit 10 cm³ heißem Wasser aufgenommen, und das Filtrat in einer Dampfschale auf dem Wasserbade unter Umrühren eingedampft. Ausbeute 5 g. Zur völligen Reinigung wurde

Digitized by Google

1 g aus 3 cm³ Wasser umkrystallisiert. Gestreckte, rechteckige Blättchen. Zersetzp. 305—307° (k. Th.) unter geringem Aufschäumen und schwacher Bräunung; die Temperatur stieg dabei langsam. Von etwa 300° ab war Sintern zu beobachten. Es lag ein Dihydrat vor.

0,2083 g gaben in 2 Stunden bei 110° 0,0294 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, $2H_2O$	Gef.
H_2O	14,7	14,1

Die Analyse des entwässerten Stoffes gab:

0,1198 g gaben 0,2267 CO_2 und 0,0612 H_2O.
0,1560 g „ 37,2 cm³ Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$	Gef.
C	51,9	51,6
H	5,8	5,8
N	26,9	27,0

Bestimmung des Molekelgewichts. Mit Eisessig als Lösungsmittel wurden bei kryoskopischen Bestimmungen zu hohe Werte erhalten, die zwischen 295 und 320 schwankten, während sich 208 berechnet; es findet wohl chemische Einwirkung statt. Dagegen eignete sich Phenol als Lösungsmittel in jeder Beziehung vortrefflich.

In 26,95 g Phenol gaben 0,2702 und 0,5636 g die Erniedrigungen 0,354 und 0,754°.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$	Gef.	
Molgew.	208	204	200

Die Diäthyl-desoxyharnsäure löst sich sehr reichlich in siedendem Wasser (Löslichkeit etwa 100), Eisessig; weniger in Alkohol (Löslichkeit etwa 2,5); wenig oder kaum in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther.

Goldchlorwasserstoffsaures Salz. Eine Lösung von 0,3 g 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure in 3 cm³ heißer konz. Salzsäure wurde mit 4 cm³ 10prozentiger Goldchlorwasserstofflösung versetzt. Die entstehende Ausscheidung löste sich beim Aufkochen. Beim Abkühlen krystallisierten feine Nadeln. Ausbeute 0,4 g. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zeigte sich von etwa 155° ab

Digitized by Google

Sintern; langsam begann Zersetzung, und bei etwa 180 bis 190° setzte Aufschäumen ein.

0,1730 g gaben 0,0623 Au.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2N_4$, $HAuCl_4$	Gef.
Au	36,0	36,0

Zur Bereitung von 7,9-Diäthyldesoxyharnsäure erwies sich bei unseren Versuchen die Nitritmethode nicht als empfehlenswert; denn das salzsaure Salz ist zu leicht löslich und scheidet sich nur sehr unvollkommen ab, während das sehr wenig lösliche polyjodwasserstoffsaure Salz zur Abscheidung vortrefflich geeignet ist. Das erst später von Fräulein Heidrich für die Gewinnung von 7-Äthyl-9-methyl-desoxyharnsäure und von Tetramethyl-desoxyharnsäure aus den Lösungen der Nitritoxydation ausgearbeitete Verfahren, wonach die Desoxyharnsäure aus ihrem Salze mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Alkohol ausgezogen wird, würde sich zweifellos auch hier bewähren.

5-Äthylformylamino-6-äthylamino-uracil.

In einer siedenden Lösung von 8 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 160 cm³ Wasser wurden 4 g 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure gelöst, und die Lösung kurze Zeit weiter gekocht. Dann wurde alles Barium vorsichtig mit Schwefelsäure gefällt, wobei vermieden wurde, einen Überschuß an Schwefelsäure in die Lösung zu bringen. Das Filtrat wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade stark eingeengt. Beim Abkühlen kamen 3.7 g Krystalle.

Zur Reinigung wurde 0,5 g in 10 cm³ siedendem Eisessig gelöst, und die lauwarme Lösung nach Zugabe von 40 cm³ Äther auskrystallisieren gelassen. Es kamen Nadeln, die frei von Essigsäure waren. Zersetzp. 268° (k. Th.) unter Aufschäumen; die Schmelze erstarrte nach Beendigung des Aufschäumens wieder und zeigte dann

Digitized by Google

den weiteren Schmelzp. 300° (k. Th.) unter Aufschäumen. Auch aus Wasser ließ sich der Stoff, allerdings weniger bequem, umkrystallisieren; denn man mußte die Lösung wegen des geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit zur Krystallabscheidung einengen: Rechteckige Täfelchen oder Würfel.

0,1042 g gaben 0,1830 CO_2 und 0,0566 H_2O,
0,1528 g „ 33,3 cm^3 Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	47,8	47,9
H	6,2	6,1
N	24,8	24,7

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, wobei keine chemische Bindung erfolgte; weniger in siedendem Wasser (Löslichkeit etwa 5). Er löste sich wenig oder gar nicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform, Petroläther.

Überführung in 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure. 1,5 g Formylverbindung wurde eine halbe Stunde im Ölbade auf 250—260° erhitzt, wobei der Luftsauerstoff durch Überleiten von Kohlendioxyd ferngehalten wurde. Die Masse sinterte dabei ein wenig, färbte sich lichtbraun und wies schließlich statt der derben Krystalle der Formylverbindung ein dichtes Gefüge feiner seideglänzender Nädelchen auf. Sie wurde mit wenig heißem Wasser aus dem Probierglase gelöst; die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit wenig Alkohol verrieben und abgesogen. Ausbeute 1,6 g Dihydrat der 7,9-Diäthyl-desoxyharnsäure; ber. 1,62 g. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte das Präparat die oben angeführten Schmelz- und Zersetzungserscheinungen.

Digitized by Google

VIII. 9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin:

von *Heinrich Biltz* und *Hans Bülow*.

Das Schwefelatom der 9-Methyl-8-thioharnsäure läßt sich außer durch salpetrige Säure[1]) auch nach dem in den vorhergehenden Arbeiten benutzten Verfahren durch Jod in Gegenwart von Natriumhydrocarbonat herausnehmen. Dabei entsteht das zurzeit noch nicht bekannte *9-Methyl-8-jod-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin*; und zwar zunächst in Gestalt eines um ein Atom Jod reicheren Polyjodids. Aus dem Polyjodide wird es selbst mit schwefliger Säure erhalten. Es bildet mit Basen, auch mit schwachen wie Ammoniak, Salze. Reduktion mit Stannochlorwasserstoff führt es in *9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin* über, das mit dem früher beschriebenen[1]) Präparate gleich ist. 9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin wurde durch seine Salze mit Chlorwasserstoff und Stannochlorwasserstoff charakterisiert.

Beschreibung der Versuche.

Entschwefelung von 9-Methyl-8-thioharnsäure mit Jod.

10 g 9-Methyl-8-thioharnsäure wurden durch Aufnehmen in einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd 2 1/2 Mol.) in 800 cm³ Wasser und Fällen mit Kohlendioxyd in das Thiolnatriumsalz übergeführt; dies fiel zum Teile aus. Es wurden 50 g Natriumhydrocarbonat (fast 12 Mol.) und 30 g Kaliumjodid hinzugegeben und weiterhin nach und nach innerhalb 1 1/2—2 Stunden und unter dauerndem Rühren mit einem Rührwerke und Kühlen mit Eiswasser 60 g fein zerriebenes Jod, d. h. fast 9 1/2 Atome. Den Jodverbrauch erkannte man an der Entfärbung. Nach einiger Zeit begann sich ein braunes Polyjodid abzuscheiden. Nach Beendigung der Oxydation

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, diese Annalen **423**, 205 (1921).

Digitized by Google

wurde noch $^1/_2$ Stunde bei 0° weiter gerührt, dann mit Eisessig angesäuert, abgesogen und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bis der Äther fast farblos ablief. Nun wurde bei milder Wärme getrocknet. Die Ausbeute betrug 20—22 g, entsprach also der bei Annahme eines Dijodids $C_6H_5O_2N_4J_3$ zu erwartenden Ausbeute von 21 g. Jodverbrauch und Ausbeute sprechen für die folgende Formulierung der Umsetzung:

$$C_6H_6O_2N_4S + 4H_2O + 9J = C_6H_5O_2N_4J_3 + H_2SO_4 + 7HJ.$$

Die Zusammensetzung des Polyjodids wurde durch die weiter unten mitgeteilte Bestimmung seines Jodgehaltes erhärtet.

Dies Polyjodid bestand aus braunen, schmalen Blättchen. Beim Erhitzen im Röhrchen zeigte es von etwa 200° ab Abspaltung von Jod, von etwa 225° ab Sintern und bei 255° (k. Th.) Aufschäumen und Schwarzbraunfärbung. Wie im folgenden gezeigt ist, liegt der Zersetzungspunkt eines reinen Präparates ein wenig höher.

9-Methyl-8-jod-isoxanthin.

Das eben beschriebene Polyjodid wurde fein zerrieben und mit 80 cm³ Wasser gemischt. Dann wurde Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet. Durch Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wurde in quantitativer Ausbeute (14—14,5 g; ber. 14,5 g) 9-Methyl-8-jodisoxanthin erhalten. Es löste sich in den üblichen Lösungsmitteln sehr wenig oder gar nicht. Es ließ sich aus der 800—900fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisieren; da es sich in kaltem Wasser nur außerordentlich wenig löst, so schied es sich beim Abkühlen fast quantitativ wieder ab. Undeutlich ausgebildete, kurze, derbe Kryställchen.

Beim Erhitzen im Röhrchen zeigte sich von etwa 230° ab erst schwache, dann stärkere Färbung, von etwa 280° ab Abspaltung von Jod und bei etwa 300° (k. Th.) Aufschäumen und Schwarzfärbung.

Digitized by Google

0,1564 g gaben 0,1440 CO_2 und 0,0233 H_2O.
0,2328 g „ 0,0990 J (nach Dennstedt).
0,1394 g „ 24,1 cm³ Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5O_2N_4J$	Gef.
C	24,7	25,1
H	1,7	1,7
N	19,2	19,7
J	43,5	42,5

Dijodid. Um die Zusammensetzung des Polyjodids zu bestimmen, wurde eine Probe aus reinem 9-Methyl-8-jodisoxanthin hergestellt. Eine Lösung von 0,3 g 9-Methyl-8-jodisoxanthin in 300 cm³ siedendem Wasser wurde nach Zugabe von 3 g Kaliumjodid mit Kaliumtrijodidlösung im Überschusse versetzt. Beim Abkühlen kamen stark glänzende, braune, spröde Blättchen, gestreckt, ohne regelmäßige Begrenzung, rissig; daneben in geringer Menge kleinere, dickere, sonst aber ähnliche Gebilde. Dies Präparat spaltete erst von etwa 250° Jod ab, begann von 260° zu sintern und schäumte bei etwa 265° (nicht korr.) auf. Die Analyse zeigte, daß ein Dijodid vorlag.

0,1619 g gaben 0,0916 J (nach Dennstedt).

	Ber. für $C_6H_5O_2N_4J_2$	Gef.
J	60,6	56,5

Basische Natur scheint dem 9-Methyl-8-jodisoxanthin zu fehlen; wenigstens gelang es uns nicht, ein salzsaures Salz zu erhalten. Dagegen bildet es mit Metallen Salze.

Ammoniumsalz des 9-Methyl-8-jod-isoxanthins. 1 g 9-Methyl-8-jodisoxanthin wurde in einem Gemische von 10 cm³ kochendem Wasser und 5 cm³ konz. Ammoniaklösung aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierte das Ammoniumsalz in farblosen, feinen Prismen aus; es wurde mit verdünnter Ammoniaklösung, ammoniakhaltigem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,1 g. Da es bei stärkerem Erhitzen Ammoniak verliert, zeigte es bei der Schmelzpunktbestimmung genau das Verhalten des 9-Methyljodisoxanthins.

Digitized by Google

0,1719 g gaben 0,1326 CO_2 und 0,0550 H_2O.
0,1384 g „ 0,0513 J.
0,2188 g „ 39,0 cm³ Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_4O_2N_4J$, $NH_4.2H_2O$	Gef.
C	20,9	21,0
H	3,5	3,6
N	20,3	20,4
J	36,8	37,1

Das Krystallwasser wurde beim Erwärmen auf 100° in einer Ammoniakatmosphäre abgespalten und konnte so unmittelbar bestimmt werden; bei weiterem Erhitzen in einem Luftstrome auf 140° ging auch das Ammoniak fort.

0,2527 g verloren so bei 100° 0,0232 H_2O und weiter bei 140° noch 0,0156 NH_3.

	Ber. für $C_6H_4O_2N_4J$, $NH_4.2H_2O$	Gef.
H_2O	10,4	9,2
NH_3	4,9	6,2

Das entwässerte Ammoniumsalz nahm an der Luft leicht wieder Wasser auf, wodurch das für die Erkenntnis des Stoffes unwesentliche Defizit im Wassergehalte und das Plus im Ammoniakgehalte seine Erklärung findet. Die Summe des abgegebenen Wasser- und Ammoniakgehaltes entspricht vollkommen der Formel.

Die Salze des 9-Methyl-8-jodisoxanthins mit den Alkalimetallen können in gleicher Weise erhalten werden. Nach den Erfahrungen, die bei der Methylierung fester Alkalimetallsalze von Harnsäuren mit Dimethylsulfat gemacht wurden, ist in ihnen wahrscheinlich das in Stellung 3 stehende Wasserstoffatom — unter Enolisierung — durch Alkalimetall ersetzt. Eine amorphe, farblose Silbernitratverbindung schied sich ab, als die Lösung des Ammoniumsalzes in Silbernitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert war, eingetragen wurde.

Reduktion zu 9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin.

Stannochlorwasserstoffsaures Salz von 9-Methylisoxanthin. Durch kurzes Kochen von 5 g 9-Methyl-8-jodisoxanthin mit einer Lösung von 10 g krystallisiertem Stannochlorid

Digitized by Google

in 40 cm^3 konz. Salzsäure, Abkühlen mit Eiswasser und Absaugen wurde in fast quantitativer Ausbeute (5,0 g; ber. 5,5 g) 9-Methylisoxanthin als stannochlorwasserstoffsaures Salz erhalten; aus dem Filtrate konnte durch Zugabe der doppelten Raummenge Alkohol der Rest von etwa 0,4 g gefällt werden. Das schwach bräunliche Rohprodukt wurde entfärbt und gereinigt durch Umkrystallisieren aus einer Lösung der gleichen Gewichtsmenge krystallisierten Stannochlorids in der 15 fachen Menge verdünnter Salzsäure. Farblose, glänzende Blättchen von rhombischem Umrisse. Bei 245° war Sintern und bei 265° (k. Th.) Aufschäumen der gelben, undurchsichtig gewordenen Masse zu beobachten. Da Schwefelwasserstoff aus einer Lösung des Salzes braunschwarzes Stannosulfid fällt, liegt ein Salz der Stannochlorwasserstoffsäure vor.

0,5960 g gaben beim Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Verglühen 0,1451 SnO_2.

	Ber. für $(C_6H_6O_2N_4)_2H_2SnCl_4$	Gef.
Sn	20,0	19,2

Dasselbe Salz konnte unmittelbar aus dem braunen Polyjodide erhalten werden. Beim Eintragen von 3 g in eine siedende Lösung von 12 g krystallisiertem Stannochlorid in 30 cm^3 konz. Salzsäure, kurzes Weiterkochen und Abkühlen mit Eiswasser wurde 1,5 g und aus dem Filtrate durch Zugabe von Alkohol noch 0,5 g erhalten; ber. 2,1 g.

9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin. Eine Lösung von 6 g des stannochlorwasserstoffsauren Salzes in 1 Liter Wasser wurde bei Wasserbadtemperatur mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 100 cm^3 ammoniakhaltigem Wasser aufgenommen, und das 9-Methylisoxanthin aus dem Filtrate mit Essigsäure gefällt. Ausbeute 2,4 g; ber. 3,3 g. Zur weiteren Reinigung wurde das Präparat, wie im folgenden beschrieben ist, in das salzsaure Salz übergeführt, dieses in verdünnter Ammoniaklösung gelöst

Digitized by Google

und wieder mit Essigsäure gefällt. Schließlich wurde dreimal je aus der 300fachen Menge Wasser umkrystallisiert. Nunmehr war das Präparat in jeder Beziehung gleich mit dem nach der Nitritmethode[1]) erhaltenen 9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin: es löste sich in etwa 280 Tln. siedenden Wassers und zersetzte sich bei etwa 383° unter Aufschäumen und Bräunung; bei Verwendung eines langen Thermometers lag der Zersetzungspunkt um einige Grade tiefer.

0,1179 g gaben 0,1870 CO_2 und 0,0422 H_2O.
0,1078 g gaben 31,8 cm³ Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6O_2N_4$	Gef.
C	43,4	43,3
H	3,7	4,0
N	33,7	33,4

Zur weiteren Charakterisierung wurde das salzsaure Salz hergestellt.

Salzsaures 9-Methyl-$\Delta^{7,8}$-isoxanthin. Aus einer heißen Lösung von 1 g 9-Methylisoxanthin in 40 cm³ halbkonz. Salzsäure kamen 1,2 g Blättchen von rhombischem Umrisse. Der Stoff bräunte sich von etwa 310° ab und zersetzte sich bei 345° (k. Th.) unter Aufschäumen völlig.

0,2573 g verbrauchten 12,3 cm³ $^n/_{10}$-Lauge gegen Methylorange.

	Ber. für $C_6H_6O_2N_4$, HCl	Gef.
HCl	18,0	17,4

Solche Präparate, die nach der Nitrit- oder nach der Jodmethode erhalten waren, verhielten sich gleich. Gleich waren ferner Präparate des stannochlorwasserstoffsauren Salzes von beiderlei Herkunft, die durch Lösen von je 1 g des betreffenden Methylisoxanthin-Präparates in einer siedenden Lösung von 3 g krystallisiertem Stannochlorid in 30 cm³ halbkonz. Salzsäure, Auskrystallisierenlassen und Verdünnen mit Alkohol auf das Dreifache in einer Ausbeute von 1,6 g (ber. 1,8 g) erhalten wurden. Dadurch wurde die Identität der ver-

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, diese Annalen **423**, 205 (1921).

Digitized by Google

schiedenen Präparate des als solches wenig charakteristischen 9-Methylisoxanthins sichergestellt.

9-Methyl-8-methylthiol-isoxanthin.

Eine Lösung von 3 g 9-Methyl-8-thioharnsäure und 6 g Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Wasser wurde mit 8 g Dimethylsulfat geschüttelt. Dabei schied sich sehr bald ein schwerlösliches Kaliumsalz des Methylierungsproduktes ab. Nach Kühlen mit Eiswasser wurde abgesogen. Ausbeute 3,4 g. Durch Aufnehmen mit 60 cm³ siedendem Wasser unter Zusatz von Ammoniaklösung und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure wurden 2,4 g Thioläther erhalten. Umkrystallisiert wurde aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Feine Nädelchen oder bei derber Ausbildung langgestreckte, dünne, vierseitige Blättchen. Von 325° ab Bräunung und bei 335° (k. Th) Zersetzung unter Aufschäumen und Schwarzbraunfärbung.

0,1599 g gaben 0,2302 CO_2 und 0,0602 H_2O.
0,1419 g „ 33,6 cm³ Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8O_2N_4S$	Gef.
C	39,6	39,3
H	3,8	4,2
N	26,4	26,7

Der Stoff löste sich in siedendem Wasser mit der Löslichkeit 0,09. Die Alkalimetallsalze und das Ammoniumsalz lösen sich in kaltem Wasser wenig. Daß ein Thioläther vorlag, wurde bewiesen durch Verschmelzen einer Probe mit Kaliumhydroxyd und Ansäuern der Lösung dieser Schmelze, wobei Mercaptan frei wurde.

Digitized by Google

Disulfide mit benachbarten einfachen und mehrfachen Bindungen.

Synthesen von Triazolen und Thiodiazolen;

von *Emil Fromm.*

(Nach Arbeiten von *Erich Kayser*, *Karl Briegleb* und *Erich Föhrenbach.*)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 23. Oktober 1920.)

Nachdem Söderbäck das „freie Rhodan“ [1]) beschrieben und dessen Umsetzungen studiert hat, ist es nunmehr möglich, die Spaltungen der Disulfide mit einfachen, doppelten und dreifachen benachbarten Bindungen miteinander zu vergleichen. Alle diese Disulfide sind sowohl durch Hydrierung als auch durch Hydratation an der Schwefel–Schwefelbindung spaltbar; mit der Zahl der mehrfachen Bindungen nimmt die Spaltbarkeit augenscheinlich zu. Alle Disulfide werden durch Wasserstoff zu Mercaptanen reduziert:

$$RS.SR + H_2 = 2RSH.$$

Statt Wasserstoff kann bei vielen Disulfiden — vielleicht bei allen — Metall als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei natürlich Mercaptide entstehen.

Alle Disulfide werden auch mehr oder minder leicht durch Alkalien unter Aufnahme von Wasser gespalten. Die Disulfide mit benachbarten einfachen Bindungen dürften dabei nach der Gleichung:

$$R.CH_2.S.S.CH_2.R + H_2O = R.CH_2.SH + R.CH_2.SOH$$

zerfallen. Nach dieser Gleichung zerfällt wenigstens das Benzyldisulfid, welches erstmalig Price und Twiss [2])

[1]) Diese Annalen 419, 217 (1919).

[2]) Journ. chem. soc. 97—98, 1175 (1910).

Digitized by Google

und dann Fromm und Forster[1]) der Zerlegung durch kochendes Alkali unterworfen haben. Die dabei entstehende Verbindung $C_6H_5.CH_2.SOH$ ist jedoch nicht beständig und zerfällt ihrerseits wieder, indem sie als *Oxydationsmittel* wirkt, in Mercaptan und sehr wirksamen Sauerstoff, welch letzterer der Anlaß ist, daß eine Reihe von Oxydationsprodukten entstehen, nämlich Benzoesäure, Thiolbenzoesäure und Dithiobenzoesäure.

Ganz anders und viel leichter werden nun Disulfide mit benachbarten *Doppel*bindungen hydrolytisch zerlegt. Sie zerfallen oft schon durch Wasser, sicher aber durch kaltes, verdünntes Alkali nach der Gleichung

$$\begin{matrix} X{:}C.S.S.C{:}Y \\ | \quad | \\ R \quad R \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} X{:}C.SH \\ | \\ R \end{matrix} + \begin{matrix} HO.C{:}Y \\ | \\ R \end{matrix} + S .$$

Bei diesen Spaltungen wird also immer *elementarer Schwefel* gefunden. Sie sind an einer großen Anzahl von Beispielen durchgeführt, so daß man wohl behaupten kann, daß das Auftreten von Schwefel bei der Hydrolyse als ein Beweis für die Konstitution von Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen anzusehen ist.

Es ist nun sehr merkwürdig, daß das „freie Rhodan" mit den dreifachen Bindungen nach Söderbäck zwar sehr leicht von Wasser zerlegt wird, nicht aber unter Abspaltung von Schwefel, sondern wieder ebenso wie die Disulfide mit einfachen Bindungen; denn nach Söderbäck selber[2]) zerfällt das freie Rhodan mit Wasser nach der Gleichung:

$$N{:}C.S.S.C{:}N + H_2O = N{:}C.SH + HO.S.C{:}N .$$

Auch in diesem Falle ist das Zwischenprodukt N:C.S.OH unbeständig und wirkt als *Oxydationsmittel*, so daß an seiner Stelle Schwefelsäure und Blausäure als Oxydationsprodukte gewonnen werden.

Durch Ammoniak oder Amine werden m. W. die

[1]) Diese Annalen **394**, 338 (1912).
[2]) Diese Annalen **419**, 294 (1919).

Digitized by Google

Disulfide mit benachbarten einfachen Bindungen nicht zerlegt. Im Gegenteil entstehen die Disulfide im allgemeinen leicht aus den ammoniakalischen Lösungen der Mercaptane durch Luftoxydation. Dagegen wirken Amine auf Disulfide mit benachbarten mehrfachen Bindungen sehr leicht unter Spaltung ein, und zwar leichter bei Gegenwart der dreifachen Bindung (in der Kälte), etwas schwerer bei Gegenwart der Doppelbindungen (in der Hitze). Auch durch Anilin wird aus Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen elementarer Schwefel abgespalten, für welchen der Anilinrest eintritt:

$$X{:}C.S.S.C{:}Y + C_6H_5NH_2 = X{:}CSH + C_6H_5.NH.C{:}Y + S$$

(R R R R)

Das freie Rhodan mit seinen beiden dreifachen Bindungen reagiert auch hier anders als die Disulfide mit Doppelbindungen; denn in diesem Falle wird *kein Schwefel* abgespalten, und der Rhodanrest tritt nicht an den Stickstoff sondern an Kernkohlenstoff des Anilins unter Bildung von Rhodananilin[1]):

$$2C_6H_5NH_2 + N{:}C.S.S.C{:}N = N{:}C.S.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2, HSCN.$$

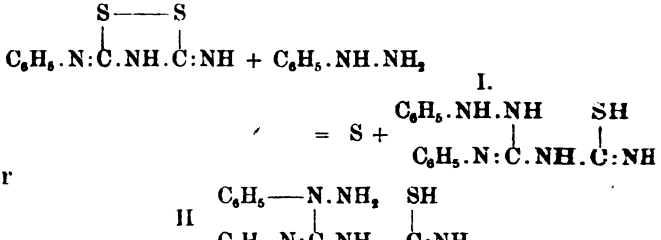
Es wird sich lohnen, andere Disulfide mit benachbarten dreifachen Bindungen herzustellen und auf ihre Spaltbarkeit zu untersuchen. Wir werden versuchen, solche auf ähnlichen Wegen zu erreichen, wie sie Fromm, Benzinger und Schäfer[2]) zur Herstellung von Abkömmlingen des Dithioäthylens und Dithioacetylens beschritten haben.

Wie Aniline wirken auch Hydrazine auf Disulfide mit Doppelbindungen unter Abspaltung von Schwefel ein. Fromm, Vetter und Weller haben[3]) Phenylhydrazin auf Thiurete einwirken lassen. Dabei wird immer

[1]) Diese Annalen **419**, 271 (1919).
[2]) Diese Annalen **394**, 325 (1912).
[3]) Diese Annalen **356**, 178 (1907); **361**, 302 (1908).

Digitized by Google

Schwefel abgespalten und von den vier möglichen organischen Stoffen entstehen im besten Falle ihrer zwei:



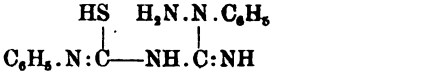
I.

oder

II

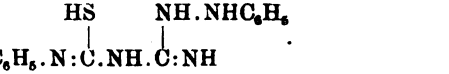
oder

III

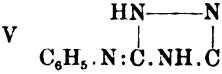
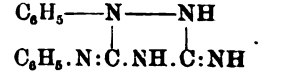


oder

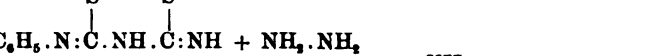
IV



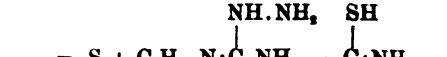
Es schien wahrscheinlich, daß den beiden Stoffen die Formeln III und IV zukommen; eine sichere Entscheidung hat sich aber bisher noch nicht treffen lassen. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, durch Kochen mit Alkalien oder verdünnten Säuren gehen beide Stoffe unter Abspaltung von H_2S in Anilidoamidophenyltriazole über. Aus III würde dabei V, aus IV aber VI entstehen:

V  , VI  .

Hydrazinhydrat, welches in der vorliegenden Arbeit an Stelle von Phenylhydrazin verwendet wurde, wirkt noch heftiger auf Thiurete ein. In diesem Falle verringert sich die Zahl der möglichen Isomeren auf zwei, nämlich auf *Aminophenylguanidothioharnstoff* (VII) und *Aminoguanidophenylthioharnstoff* (VIII), welche nachweislich *beide* bei der Grundreaktion entstehen:

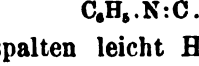


VII



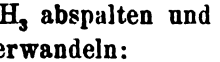
Digitized by Google

oder

VIII 

Beide Stoffe spalten leicht H_2S ab und gehen in *3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol* IX über; Verbindung VII, nicht aber Verbindung VIII kann auch NH_3 abspalten und sich in *3,5-Thioanilino-1,2,4-triazol* X verwandeln:

IX

X 

Das Hauptprodukt der Reaktion ist zweifellos Verbindung VII. Sie wird gleichwohl *nicht* isoliert; denn sie verliert schon bei der Entstehung NH_3 und geht in das Thioanilinotriazol X über. Neben diesem Stoff wird nur wenig Aminoanilinotriazol IX gewonnen. Dieses kann sowohl aus VII als auch aus VIII entstanden sein, und man könnte so zu der Vermutung kommen, daß überhaupt nur VII bei der Grundreaktion entstehe, wenn es nicht unter gewissen Bedingungen gelänge, die Verbindung VIII in Gestalt ihres salzsauren Salzes zu isolieren und sich zu überzeugen, daß sie wohl H_2S, nicht aber NH_3 abspalten kann.

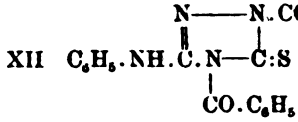
So gewinnt man also bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Thiuret die Stoffe VIII, IX und X, außerdem aber noch eine Verbindung $C_{16}H_{17}N_9S$, welche durch verdünnte Salzsäure in X und das salzsaure Salz von IX zerlegt werden kann. Demnach kommt diesem vierten Stoff die Formel XI einer salzartigen Verbindung zwischen dem (in der tautomeren Form sauren) Thioanilidotriazol X und dem (in der tautomeren Form basischen) Anilidoaminotriazol IX zu.

XI

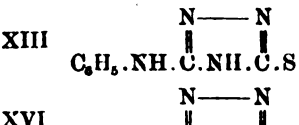
Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann liefert das Anilinoaminotriazol ein Monobenzoat, das Thioanilinotriazol ein Dibenzoat, welch letzterem die Formel XII zukommen muß, da nur bei dieser Stellung

Digitized by Google

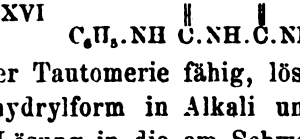
der beiden Benzoylgruppen eine Tautomerie nach der Thiolgruppe ausgeschlossen und die Unlöslichkeit des Stoffs in Alkali erklärlich ist. Das Thioanilinotriazol X



XII



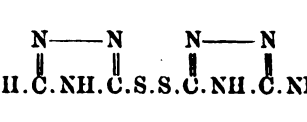
XIII



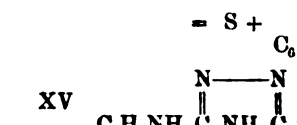
XVI

selbst ist der Tautomerie fähig, löst sich in der tautomeren Sulfhydrylform in Alkali und läßt sich in der alkalischen Lösung in die am Schwefel benzylierte Verbindung XIII überführen, welche selber wieder ein Dibenzoat liefern kann. Ebenfalls in der tautomeren Form läßt sich das Thiotriazol zu einem Disulfid XIV oxydieren, welches deswegen besonderes Interesse erregt, weil es wieder ein Disulfid mit zwei benachbarten Doppelbindungen ist. Als solches zerfällt es, wie vorauszusehen, mit Alkali (Gleichung s. unten) unter Bildung des *Oxyanilidotriazols* XV, dessen Dibenzoat analog dem Stoff XII konstituiert ist. Mit Anilin reagiert das Disulfid (XIV) unter Bildung von *Dianilidotriazol* XVI. Bei den beiden letztgenannten Reaktionen wird neben den neuen Stoffen Schwefel abgespalten und Thioanilidotriazol zurückgebildet:

XIV



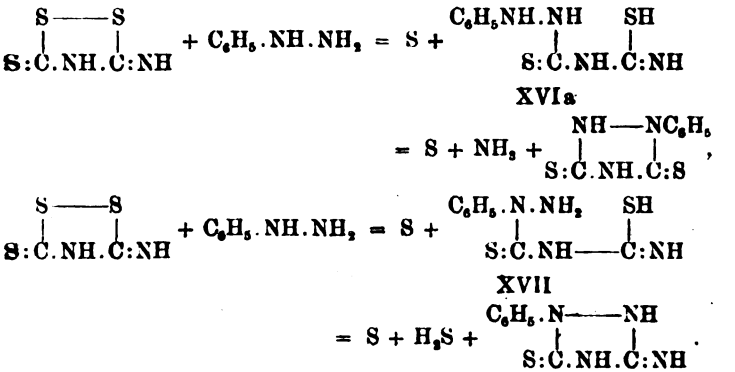
XV



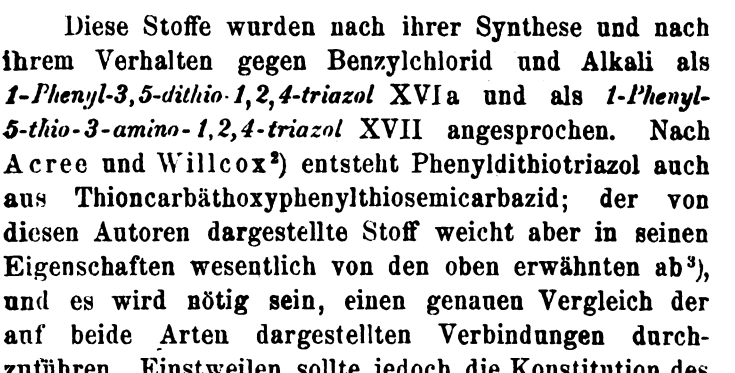
Auf Persulfocyansäure wirken Hydrazine viel heftiger s auf Thiurete; hier werden die ersten Produkte der

Digitized by Google

Spaltungsreaktion nicht erhalten, da aus den Spaltungsprodukten sofort H_2S oder NH_3 absplittern. So erhielten Fromm und Schneider[1]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Persulfocyansäure zwei Stoffe nach den folgenden Gleichungen:



XVIa



XVII

Diese Stoffe wurden nach ihrer Synthese und nach ihrem Verhalten gegen Benzylchlorid und Alkali als *1-Phenyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol* XVIa und als *1-Phenyl-5-thio-3-amino-1,2,4-triazol* XVII angesprochen. Nach Acree und Willcox[2]) entsteht Phenyldithiotriazol auch aus Thioncarbäthoxyphenylthiosemicarbazid; der von diesen Autoren dargestellte Stoff weicht aber in seinen Eigenschaften wesentlich von den oben erwähnten ab[3]), und es wird nötig sein, einen genauen Vergleich der auf beide Arten dargestellten Verbindungen durchzuführen. Einstweilen sollte jedoch die Konstitution des Phenyldithiotriazols XVIa aus Persulfocyansäure durch Darstellung von einer Reihe von Abkömmlingen sichergestellt werden. Wie mit Benzylchlorid, reagiert das Dithiotriazol in seiner tautomeren Form auch mit Jodmethyl und Natronlauge und liefert das *1-Phenyl-3,5-dithiomethyl-1,2,4-triazol* XVIII, welches sich mit Per-

[1]) Diese Annalen **348**, 174 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 184 (1904).

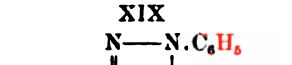
[3]) Vgl. Fromm u. Baumhauer, diese Annalen **361**, 338 (1908).

Digitized by Google

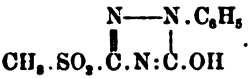
manganat zum *1-Phenyl-3,5-dimethyldisulfon-1,2,4-triazol* XIX oxydieren läßt. Das Disulfon ist merkwürdig unbeständig gegen Alkali und spaltet mit Natronlauge eine Methylsulfongruppe ab und zwar, wie sich nachweisen ließ, die in der 3-Stellung befindliche, so daß dabei *1-Phenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol* XX entsteht:

XVIII

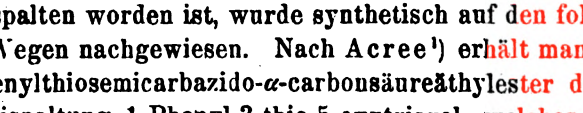
XIX



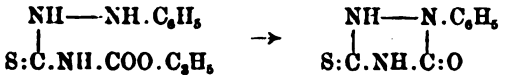
XX



Die Hydroxylgruppe der Verbindung XX läßt sich durch Darstellung einer Methoxylverbindung aus dem Silbersalz und Jodmethyl nachweisen. Daß die Methylsulfongruppe von XIX aus der 3- und nicht aus der 5-Stellung abgespalten worden ist, wurde synthetisch auf den folgenden Wegen nachgewiesen. Nach Acree[1]) erhält man aus α-Phenylthiosemicarbazido-α-carbonsäureäthylester durch Alkalispaltung 1-Phenyl-3-thio-5-oxytriazol, welches sich mit Alkali und Jodmethyl methylieren läßt:



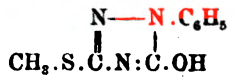
Das Methylierungsprodukt ergibt bei der Oxydation mit Permanganat einen Stoff, der mit der auf dem obigen Wege erhaltenen Verbindung XX identisch ist. Nach Doran[2]) erhält man den α-Phenylthiosemicarbazido-β-carbonsäureäthylester und kann ihn ebenso in die Verbindung XX überführen:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3150 (1903); **37**, 618 (1904).

[2]) Journ. chem. soc. **69**, 833 (1896).

Digitized by Google



Behandlung mit Salpetersäure führt die Verbindung XIX in ein Nitroprodukt über. Das Nitroprodukt von XX erhält man sowohl durch Alkalispaltung der eben genannten Verbindung als auch durch direkte Nitrierung von XX.

Vom *1-Phenyl-5-thio-3-amino-1,2,4-triazol* XVII wurde ein am Schwefel methylierter Abkömmling, dessen Mono- und Dibenzoat dargestellt.

Die einfachsten Stoffe dieser Reihe mußte man erhalten, wenn man statt Phenylhydrazin Hydrazinhydrat auf Persulfocyansäure einwirken läßt. Die Reaktion verläuft wesentlich heftiger als die mit Phenylhydrazin, man muß verdünnen und kühlen, um sie im Zaum zu halten. Dabei wird nicht nur elementarer Schwefel abgespalten, sondern es entwickeln sich auch Ströme von H_2S und NH_3. So erhält man auch hier nicht den Grundstoff XXI, sondern die beiden Stoffe, welche durch Ab-

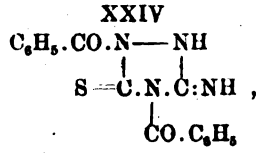
spaltung von H_2S oder NH_3 aus ihm entstehen; nämlich *3,5-Dithio-1,2,4-triazol* XXII und *3,5-Thioamino-1,2,4-triazol* XXIII. Beide Stoffe haben in den tautomeren

Formen, welche in den Formeln XXII und XXIII wiedergegeben sind, Sulfhydrylgruppen und dank ihnen saure Eigenschaften. Darum befinden sich beide im hydrazinhaltigen Reaktionsprodukt als Hydrazinsalze. Das Salz der Verbindung XXIII dissoziiert beim Eindampfen, das der Verbindung XXII aber nicht, und so findet man im eingedampften Reaktionsprodukt die Verbindung XXIII frei, die Verbindung XXII jedoch als Hydrazinsalz. Durch

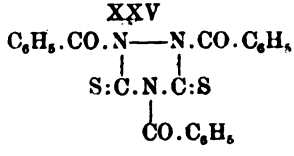
Digitized by Google

Mineralsäuren, bequemer durch Schütteln mit Benzaldehyd kann man das Dithiotriazol XXII aus seinem Hydrazinsalz in Freiheit setzen und erhält es so als eine wasserlösliche, krystallisierte Substanz von stark sauren und sehr stark reduzierenden Eigenschaften. Bringt man *3,5-Dithio-1,2,4-triazol* auf blaues Lackmuspapier, so wird es zuerst durch die Säurewirkung *gerötet* und dann durch die Reduktionswirkung *entfärbt*. Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann liefert das Aminothiotriazol XXIII ein Dibenzoat XXIV, das Dithiotriazol XXII dagegen ein Tribenzoat XXV. Mit Benzylchlorid und

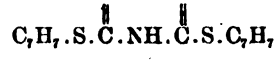
XXIV



XXV

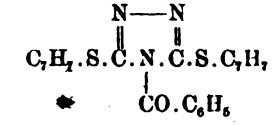


XXVI



Alkali bildet das Dithiotriazol die Dibenzylverbindung XXVI, welche sich noch einmal zur Benzoyldibenzylverbindung XXVII benzoylieren läßt. Das Tribenzoat

XXVII



XXV wird beim Kochen mit Alkali verseift und spaltet dabei *alle* seine *drei Benzoylgruppen* ab. Kocht man das Tribenzoat mit Benzylchlorid und Alkali, so erhält man dieselbe Dibenzylverbindung XXVI, welche auch aus freiem Dithiotriazol und Benzylchlorid entsteht. Alle bisher beschriebenen Reaktionen, Benzoylierungen, Benzylierungen und Verseifung stehen im Einklang mit den Formeln XXII und XXIII des Dithiotriazols und Thioaminotriazols oder den ihnen entsprechenden tautomeren Formen. Um so auffälliger war es, daß die für diese Stoffe beobachteten Schmelzpunkte mit denen gar nicht

Digitized by Google

übereinstimmen, welche Freund und Imgart[1]) für Verbindungen derselben Konstitution, welche sie auf anderem Wege erhalten haben, angeben. Diese Autoren spalten aus Hydrazodithiodicarbonamid durch Erhitzen mit starker Salzsäure H_2S und NH_3 ab und erhalten zwei Stoffe von derselben Elementarzusammensetzung wie die Verbindungen XXII und XXIII; die Reaktion soll nach den beiden Gleichungen

$$H_2N.CS.NH.NH.CS.NH_2 = NH_3 + \begin{matrix} NH-NH \\ | \quad | \\ S:C.NH.C:S \end{matrix}$$

und

$$H_2N.CS.NH.NH.CS.NH_2 = H_2S + \begin{matrix} NH-NH \\ | \quad | \\ S:C.NH.C:NH \end{matrix}$$

vor sich gehen, also zu den Stoffen XXII und XXIII führen.

Als die beiden Stoffe nach den Angaben von Freund und Imgart dargestellt wurden, zeigten sich die Schmelzpunkte zwar etwas niedriger als bisher angegeben, immerhin doch noch 40—90° höher als die der Verbindungen XXII und XXIII, denen sie demnach isomer oder metamer sein mußten. Um Auskunft über die Unterschiede zu erhalten, versuchte man bei den Stoffen von Freund und Imgart dieselben Reaktionen durchzuführen, die mit den Verbindungen XXII und XXIII gemacht worden sind. Insbesondere wurde auch hier der Hauptwert auf die Untersuchung der in besserer Ausbeute entstandenen Verbindung $C_2H_3N_3S_2$ (isomer XXII) gelegt. Dieser Stoff gibt mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann nicht ein Tribenzoat $C_{23}H_{15}O_3N_3S_2$, sondern nur ein Dibenzoat $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$; aus diesem Dibenzoat wird merkwürdigerweise bei der Verseifung nur *eine* der beiden Benzoylgruppen abgespalten. Die Verseifung wurde wieder in Gegenwart von Benzylchlorid durchgeführt und lieferte ein Produkt von dem weiter unten die Rede sein soll. Behandelt man die Verbindung $C_2H_3N_3S_2$ von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 946 (1895).

Digitized by Google

Freund und Imgart mit Benzylchlorid und Natronlauge, so erhält man nicht den Stoff XXVI $C_{16}H_{15}N_3S_2$, sondern einen *um ein Molekül Wasser reicheren* Stoff $C_{16}H_{17}ON_3S_2$; es sind also nicht wie oben nur zwei Benzylgruppen, sondern auch ein Molekül Wasser eingetreten. Benzoyliert man nun dieses eben erwähnte Dibenzylprodukt nach Schotten-Baumann, so erhält man ein Dibenzoat $C_{33}H_{19}ON_3S_2$ von der Summenformel der Verbindung XXVII, aber von anderen Eigenschaften. Während die Verbindung XXVII die Benzoylgruppe mit Alkali wieder abspaltet, ist der neue Stoff gegen Alkalien durchaus beständig und entsteht darum auch aus dem oben beschriebenen Dibenzoat $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$ durch Behandlung mit Benzylchlorid und Alkali.

Weder die Bildung eines Dibenzoats bei der Benzoylierung, noch die eines Hydrats bei der Benzylierung, noch endlich die unvollständige Verseifbarkeit des Dibenzoats sind mit der Formel XXIII des Dithiotriazols in Einklang zu bringen. So mußte denn die Abspaltung von NH_3 aus dem Hydrazodithiodicarbonamid, welche zur Bildung des Stoffes $C_2H_3N_3S_2$ geführt hat, in einer anderen Richtung vor sich gegangen sein, als Freund und Imgart angenommen haben.

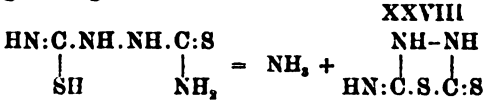
Die Vermutung, daß das Hydrazodithiodicarbonamid beim Kochen mit starker Salzsäure eine Art von Benzidinumlagerung erlitten haben könnte, erwies sich bald als unberechtigt; denn die Verbindung $C_2H_3N_3S_2$ von Freund und Imgart spaltete beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Hydrazinchlorhydrat ab. Es war also keine Änderung in der Reihenfolge der Atome im Molekül eingetreten. Auch die zweite Annahme, daß die Abspaltung von NH_3 nach der Gleichung

$$H_2N.CS.NH.NH.CS.NH_2 = NH_3 + H_2N.CS.NH.N{:}CS$$

vor sich gegangen sei, ließ sich nicht halten; denn ein solches Produkt senfölartiger Natur hätte mit Anilin ein Additionsprodukt liefern müssen und das war nicht der Fall.

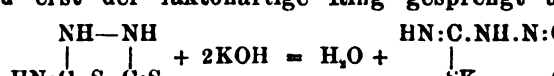
Digitized by Google

So bleibt nur noch die letzte Annahme, welche auch mit den beobachteten Tatsachen in guter Übereinstimmung steht, daß die Abspaltung von NH_3 nach der folgenden Gleichung erfolgt ist:

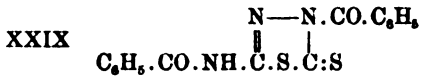


XXVIII

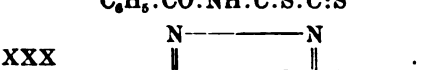
Demnach ist der Stoff $C_2H_3N_3S_2$ von **Freund** und **Imgart** nicht, wie diese Autoren annehmen, *Thiourazol* (*Dithiotriazol*), sondern *3,5-Thioaminothiodiazol* XXVIII. Seinem Dibenzoat kommt demnach die Formel XXIX zu, und bei der Behandlung mit Benzylchlorid und Alkali wird erst der laktonartige Ring gesprengt und dann



das dabei entstandene Kalisalz zum Dibenzylhydrat XXX benzyliert.

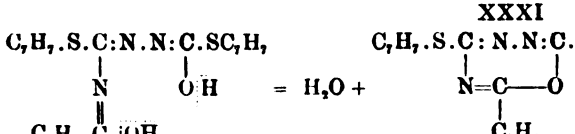


XXIX



XXX

Bei der Benzoylierung dieses Dibenzylderivats XXX verschwindet das bei der Lacktonspaltung aufgenommene Molekül Wasser wieder. Das ist begreiflich, wenn man annimmt, daß dabei das Benzoat in einer tautomeren Form Wasser unter Bildung der relativ beständigen cyclischen Verbindung XXXI wieder abspaltet:

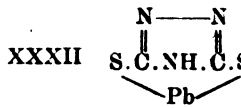


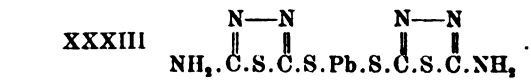
XXXI

Nach alledem kommt die Formel eines Dithiourazols (Dithiotriazols) XXII nur dem Stoff aus Persulfocyansäure und Hydrazinhydrat zu, während der Stoff aus Hydrazodithiodicarbonamid als *Thioaminothiodiazol* XXVIII

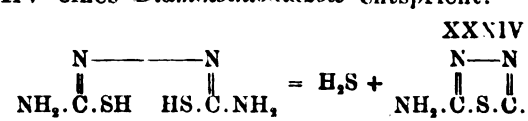
Digitized by Google

anzusprechen ist. Beide Stoffe können in der tautomeren Form Sulfhydrylgruppen zeigen, der Stoff XXII deren 2, die Verbindung XXVIII aber nur eine. Darauf ließ sich eine Beweisführung für die Konstitution beider gründen, indem man die Bleiverbindungen beider darstellte und sich überzeugen konnte, daß der Bleigehalt der Stoffe im ersteren Falle der Formel XXXII, im letzteren der XXXIII entsprach:

XXXII 

XXXIII 

Auf diese Art läßt sich auch nachweisen, daß die zweite Verbindung, welche Freund und Imgart beim Kochen von Hydrazodithiodicarbonamid mit Salzsäure bekommen, nicht Aminothiotriazol XXIII ist, sondern nach der folgenden Gleichung entsteht und der Formel XXXIV eines *Diaminothiodiazols* entspricht:



Die Verbindung XXXIV liefert mit Bleiacetat überhaupt kein Mercaptid mehr, während aus Lösungen der Verbindung XXIII sofort gelbes Bleimercaptid ausfällt.

Gemeinsam mit *Erich Kayser.*

Phenyldithiobiuret und Hydrazinhydrat.

Beim Erhitzen von Phenyldithiobiuret mit Hydrazinhydrat (2 Äquiv.) in 10 prozentiger wäßriger Lösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Wenn diese Entwicklung nach etwa 2 Stunden beendet ist, läßt man erkalten und aus dem Reaktionsprodukt krystallisiert *Phenylthioharnstoff* $C_7H_8N_2S$ vom Schmelzp. 154° [1]).

[1]) Vgl. Jahrb. 1858, 349.

Digitized by Google

0,1020 g gaben 0,2072 CO_2 und 0,0497 H_2O.
0,0544 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
0,0638 g „ 0,0935 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_6N_2S$	Gef.
C	55,26	55,40
H	5,25	5,45
N	18,42	18,29
S	21,05	21,21

Säuert man die Mutterlauge vom Harnstoff mit HCl gut an, so fällt *3,5-Thioanilido-1,2,4-triazol*, $C_8H_6N_4S$, Formel X, weiße Krystalle aus heißem Wasser vom Schmelzp. 268°.

0,1160 g gaben 0,2108 CO_2 und 0,045 H_2O.
0,1006 g „ 28,2 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.
0,1048 g „ 0,1243 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_6N_4S$	Gef.
C	49,92	49,56
H	4,19	4,33
N	29,21	29,30
S	16,68	16,29

In der Mutterlauge des Triazols fand sich nur noch Hydrazinchlorhydrat. Besser und bequemer ist die Darstellung, wenn statt vom Dithiobiuret von dem entsprechenden Thiuret ausgegangen wird.

Phenylthiuret und Hydrazinhydrat.

Phenylthiuret wird mit 2 Äquiv. Hydrazinhydrat in 10prozentiger wäßriger Lösung etwa 2 Stunden lang erhitzt, bis die Entwicklung von H_2S und NH_3 beendet ist, und die entstandene Lösung heiß von ausgeschiedenem *Schwefel* abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat eine harzige, später erstarrende Substanz ab, welche aus dem *Salz* XI besteht. Das Filtrat davon wird mit Salzsäure angesäuert und ergibt eine Fällung von *3,5-Thioanilido-1,2,4-triazol* X, dem Hauptprodukt der Reaktion. Im salzsauren Filtrat davon findet sich das Chlorhydrat des *Aminoguanidophenylthioharnstoffs* VIII neben Hydrazinchlorhydrat.

Digitized by Google

Salz zwischen Thioanilidotriazol und Aminoanilinotriazol XI.

Die harzige Masse, welche sich zuerst bei der obigen Reaktion ausscheidet, wird mit Äther gewaschen und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmelzp. 70°, welche durch HCl in Thioanilidotriazol und Aminoanilinotriazolchlorhydrat zerlegt werden.

0,0758 g gaben 0,1454 CO_2 und 0.0384 H_2O.
0,1140 g „ 33,6 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.
0,1124 g „ 0,0666 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{17}N_9S$	Gef.
C	52,31	52,31
H	4,52	5,66
N	34,22	33,77
S	8,71	8,14

3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol IX.

Versetzt man die eben beschriebene Substanz mit verdünnter Salzsäure, so geht sie in Lösung und verwandelt sich gleich darauf in einen Krystallbrei. Man filtriert vom ausgeschiedenen Thioaminotriazol ab und dampft die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation von salzsaurem Aminoanilinotriazol ein. Die Krystalle des Chlorhydrats werden mit Ammoniumcarbonat vorsichtig zerlegt und liefern so das freie *3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol* IX, weiße Krystalle vom Schmelzp. 77°.

0,1042 g gaben 0,2082 CO_2 und 0,0536 H_2O.
0,1102 g „ 39,8 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9N_5$	Gef.
C	54 86	54.49
H	5,14	5,75
N	40,00	39,71

Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann erhält man daraus das *Monobenzoyl-3,5-aminoanilino-1,2,4-triazol*, weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 142°.

0,1072 g gaben 0,2546 CO_2 und 0,0461 H_2O.
0,1036 g „ 24 ccm Stickgas bei 24° und 743 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_5O$	Gef.
C	64,51	64,77
H	4,65	4,81
N	25,08	25,28

3,5-Thioanilino-1,2,4-triazol X.

Wird am besten aus Phenylthiuret gewonnen und bildet schöne, weiße Nadeln aus heißem Wasser.

0,1020 g gaben 0,1856 CO_2 und 0,0396 H_2O.
0,1010 g „ 26,5 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.
0,1170 g „ 0,1386 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_8N_4S$	Gef.
C	49,92	49,67
H	4,19	4,34
N	29,21	29,06
S	16,68	16,27

3,5-Thiobenzylanilinotriazol XIII.

Man versetzt Thioanilinotriazol mit einem Äquiv. Ätznatron und so viel Alkohol, als eben zur Lösung nötig ist, gibt ein Äquiv. Benzylchlorid hinzu und erwärmt schwach. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung aus. Weiße, filzige Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 168°.

0,1072 g gaben 0,250 CO_2 und 0,0526 H_2O.
0,1012 g „ 17 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.
0,1002 g „ 0,0842 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4S$	Gef.
C	63,82	63,60
H	4,96	5,49
N	19,84	19,51
S	11,36	11,54

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali erhält man das *Dibenzoyl-3,5-thiobenzylanilino-1,2,4-triazol*, weiße Nadeln vom Schmelzp. 108° aus Alkohol oder Äther.

0,1220 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.
0,1104 g „ 0,0498 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2N_4S$	Gef.
N	11,32	11,52
S	6,48	6,21

Digitized by Google

2,4-Dibenzoyl-3,5-thioanilino-1,2,4-triazol XII.

Aus Thioanilinotriazol, Benzoylchlorid und Natronlauge, gelbliche Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 130°.

0,1086 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 29° und 744 mm Druck.
0,1097 g „ 0,0663 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_4S$	Gef.
N	14,00	13,89
S	8,00	8,31

Aminoguanidophenylthioharnstoff VIII.

Die salzsaure Mutterlauge von der Gewinnung des Thioanilinotriazols wird eingedampft. Den übrigbleibenden Krystallbrei versetzt man mit Ammoniumcarbonat und erhält so eine ölige, bald erstarrende Ausscheidung der neuen Substanz, Krystalle aus wenig Wasser vom Schmelzp. 155°.

0,1090 g gaben 0,1826 CO_2 und 0,0528 H_2O.
0,0682 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.
0,1080 g „ 0,1211 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{11}N_5S$	Gef.
C	45,93	45,69
H	5,26	5,42
N	33,49	33,55
S	15,31	15,40

Zufolge der freien Hydrazingruppe mußte die neue Verbindung ein Benzalderivat liefern. Ein solches erhält man, wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehyd und Aminoguanidophenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung kurze Zeit gelinde erhitzt. Der *Benzalaminoguanidophenylthioharnstoff* $C_6H_5.NH.CS.NH.C(:NH).NH.N:CH.C_6H_5$ bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 223° aus wenig Alkohol.

0,1035 g gaben 0,2281 CO_2 und 0,0523 H_2O.
0,1022 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 27° und 744 mm Druck.
0,1160 g „ 0,0901 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N_5S$	Gef.
C	60,26	60,11
H	5,05	5,65
N	23,56	23,81
S	10,77	10,66

Digitized by Google

Der Aminoguanidophenylthioharnstoff spaltet leicht H_2S ab und geht dabei in *Aminoanilinotriazol* IX über. Das geschieht beim Kochen mit Alkalien oder Bleioxydnatron. Weder bei dieser Reaktion noch beim Kochen mit Säuren oder beim Schmelzen wird Ammoniak abgespalten und Thioanilinotriazol gebildet, ein Beweis dafür, daß unserer Substanz die Formel VIII und nicht VII zukommt.

Disulfid des 3,5-Thioanilino-1,2,4-triazols XIV.

Man kocht Thioanilinotriazol mit Eisenchlorid und erhält so eine gelb gefärbte Substanz, welche aus Eisessiglösung durch vorsichtige Fällung mit Wasser krystallinisch und vom Schmelzp. 225° gewonnen wird.

0,1034 g gaben 0,1910 CO_2 und 0,0401 H_2O.
0,1006 g „ 26 ccm Stickgas bei 17° und 741 mm Druck.
0,1046 g „ 0,1292 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_8S_2$	Gef.
C	50,26	50,37
H	3,61	4,83
N	29,29	29,13
S	16,75	16,96

3,5-Oxyanilino-1,2,4-triazol XV.

Das Disulfid löst sich unter Zersetzung in kochender Natronlauge. Die klar filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Hälfte des Disulfids als Thioanilinotriazol wiedergewonnen wird. Man filtriert ab und dampft die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation eines Salzes ein. Dieses Salz wird mit Ammoniumcarbonat zerlegt und ergibt das freie *3,5-Oxyanilino-1,2,4-triazol*, kleine weiße Krystalle aus Wasser, Schmelzp. 169°.

0,1078 g gaben 0.2177 CO_2 und 0,0503 H_2O.
0,1030 g „ 30,8 ccm Stickgas bei 27° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9ON_4$	Gef.
C	54,54	55,05
H	4,54	5,22
N	31,81	32,12

Digitized by Google

Durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge wird das Oxyanilinotriazol in das *Dibenzoyl-3,5-oxyanilino-1,2,4 triazol*, Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 166°, übergeführt.

0,0464 g gaben 0,1160 CO_2 und 0,0187 H_2O.
0,0870 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 26° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_3N_4$	Gef.
C	68,75	68,16
H	4,16	4,50
N	14,58	14,48

3,5-Dianilino-1,2,4-triazol XVI.

Man erhitzt das Disulfid des Thioanilinotriazols mit überschüssigem Anilin auf etwa 150° und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf zur Entfernung des Anilins. Der von Schwefel getrübte Rückstand wird mit Salzsäure versetzt, worauf das rückgebildete Thioanilinotriazol ausfällt und abfiltriert wird. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und, ohne die Base als solche zu isolieren, mit Benzoylchlorid geschüttelt. Dabei erhält man *Tribenzoyl-3,5-dianilino-1,2,4-triazol*, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 88°.

0,1101 g gaben 0,3020 CO_2 und 0,0524 H_2O.
0,1018 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 30° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{23}O_3N_5$	Gef.
C	74,60	74,60
H	4,44	5,21
N	12,43	12,22

Gemeinsam mit *Karl Briegleb.*

1-Phenyl-3,5-dimethyldithio-1,2,4-triazol XVIII.

Bringt man Phenyldithiotriazol XVIa mit je 2 Äquiv. Methyljodid und Natronlauge in wenig 50prozentigem Alkohol zusammen, so erwärmt sich das Gemenge von selbst. Zur Beendigung der Reaktion wird kurze Zeit mit kleiner Flamme erwärmt; dann läßt man erkalten. Weiße, verfilzte Nadeln aus 60prozentigem Alkohol, Schmelzp. 73,5°, unzersetzt flüchtig, löslich in Wasser,

Digitized by Google

leichter in Alkohol und Benzol, am leichtesten in Äther. Löslich in konz. HCl und beständig beim Erhitzen in solcher Lösung.

0,1465 g gaben 0,2725 CO_2 und 0,0673 H_2O.
0,1039 g „ 16,85 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
0,1031 g „ 0,2056 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3S_2$	Gef.
C	50,60	50,70
H	4,7	5,1
N	17,70	17,66
S	27,00	27,36

1-Phenyl-3,5-dimethyldisulfon-1,2,4-triazol XIX.

Das Phenyldimethyldithiotriazol wird mit 2,2 prozentiger Permanganatlösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure oxydiert und die Oxydationsflüssigkeit mit SO_2 entfärbt. Das neue Sulfon ist in Wasser unlöslich und wird abfiltriert. Weiße, verfilzte Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 182°, sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Alkohol, am leichtesten in Eisessig.

0,1078 g gaben 0,1588 CO_2 und 0,0390 H_2O.
0,1256 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.
0,1083 g „ 0,1678 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_4N_3S_2$	Gef.
C	39,9	40,2
H	3,7	4,1
N	13,9	14,0
S	21,3	21,4

Bei einem Versuch, bei welchem versehentlich etwas zu wenig Permanganat angewendet wurde, schieden sich aus der alkoholischen Mutterlauge des Sulfons andersartige Krystalle aus, welche zur Reinigung aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 104,5° schmolzen. Es handelt sich dabei um ein *Oxydationsprodukt* $C_{10}H_{11}O_2N_3S_2$, welches zwei Sauerstoffatome weniger enthält als das Sulfon und entweder ein *Monosulfon* oder ein *Disulfoxyd* ist. Eine Entscheidung darüber konnte aus Substanzmangel nicht getroffen werden.

Digitized by Google

0,1603 g gaben 0,2620 CO_2 und 0,0604 H_2O.
0,1600 g „ 22,95 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.
0,1556 g „ 0,2724 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_2N_3S_2$	Gef.
C	44,60	44,57
H	4,1	4,2
N	15,6	15,8
S	23,82	24,04

1-Phenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol XX.

Das Phenyldimethyldisulfontriazol löst sich beim Erhitzen in verdünnter Natronlauge auf. Aus der Lösung wird durch Ansäuern eine neue Verbindung gefällt. Weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 206°. Längeres Erhitzen und stärkere Kalilauge verändern den neuen Stoff nicht mehr.

0,1281 g gaben 0,2084 CO_2 und 0,0412 H_2O.
0,1459 g „ 0,2420 CO_2 „ 0,0545 H_2O.
0,1511 g „ 24,15 ccm Stickgas bei 18° und 737 mm Druck.
0,1329 g „ 0,1269 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_9O_3N_3S$	Gef.	
C	45,14	44,30	45,24
H	3,80	3,58	4,15
N	17,58	17,80	
S	13,38	13,10	

Derselbe Stoff wurde auch noch auf zwei anderen Wegen dargestellt und so seine Konstitution erwiesen. Aus α-Phenylthiosemicarbazid wurde nach Acree mit Chlorkohlensäureester der *α-Phenylthiosemicarbazido-α-carbonsäureäthylester* als kleinkrystallines Pulver, Schmelzpunkt 219—220°, gewonnen.

0,1203 g gaben 18,7 ccm Stickgas bei 17° und 738 mm Druck.
0,1462 g „ 0,1458 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N_3S$	Gef.
N	17,56	17,45
S	13,41	13,70

Wie schon Acree gezeigt hat, kann der Ester durch Behandlung mit Alkali in *1-Phenyl-3-thio-5-oxy-1,2,4-triazol*, Schmelzp. 195°, und dieser Stoff durch Methy-

Digitized by Google

lierung in alkalischer Lösung in *1-Phenyl-3-methylthio-5-oxy-1,2,4-triazol*, Schmelzp. 178°, übergeführt werden. Der letztgenannte Stoff liefert nun bei der Oxydation mit Permanganat dasselbe oben beschriebene *1-Phenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol*, Schmelzp. 206°.

0,1077 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 29,5° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_3N_4S$	Gef.
N	17,58	17,55

Derselbe Stoff konnte auch aus dem α-Phenylthiosemicarbazido-β-carbonsäureester von Doran gewonnen werden.

1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methoxytriazol.

Aus einer heiß gesättigten Lösung des Phenylmethylsulfonoxytriazols XX in Natronlauge krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz $C_9H_8O_3N_3SNa$, welches mit äquimolekularer Menge Silbernitrat in konz. Lösung das in dichten Nadeln krystallisierende Silbersalz $C_9H_9O_3N_3SAg$ liefert, das sich aus Wasser umkrystallisieren läßt und bei 250° verpufft. Die Methylierung gelang erst, als man das trockne Silbersalz mit überschüssigem Methyljodid 3 Stunden lang auf 100—110° erhitzte. Das so entstehende *1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methoxy-1,2,4-triazol* krystallisiert aus Alkohol in Form feiner Nadeln vom Schmelzp. 206°.

0,1210 g gaben 0,2050 CO_2 und 0,0486 H_2O.
0,1190 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 22° und 736 mm Druck.
0,1093 g „ 0,1061 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N_3S$	Gef.
C	47,4	46,2
H	4,4	4,5
N	16,60	16,32
S	12,67	13,34

1-Nitrophenyl-3,5-dimethylsulfon-1,2,4-triazol.

Das Phenyldimethylsulfontriazol XIX ist — im Gegensatz zu seinem Verhalten gegen Alkali — gegen Säuren sehr beständig. Löst man das Disulfon in kalter,

Digitized by Google

rauchender Salpetersäure, fügt dann ein halb so großes Volumen konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt einige Minuten vorsichtig zum Sieden, so läßt sich nach dem Erkalten aus der Lösung das neue Nitroprodukt ausfällen. Weiße Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 238°.

0,1300 g gaben 0,1644 CO_2 und 0,0367 H_2O.
0,1262 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.
0,1314 g „ 0,1811 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6N_4S_2$	Gef.
C	34,66	34,51
H	2,91	3,15
N	16,19	16,19
S	18,53	18,90

1-Nitrophenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol.

Sowohl durch Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung mit Alkali und Ausfällen der dabei entstehenden Lösung mit Säuren als auch durch Nitrierung von Phenylmethylsulfonoxytriazol XX erhält man das *1-Nitrophenyl-3 methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol,* hellgelbe Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 234°.

0,1258 g gaben 0,1809 CO_2 und 0,0410 H_2O.
0,1266 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 22° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8O_5N_4S$	Gef.
C	38,01	38,39
H	2,84	3,57
N	19,71	19,59

1-Phenyl-3-amino-5-methylthiotriazol.

19 g Phenylaminotriazol XVII wurden mit 15 g Jodmethyl, 5 g Ätznatron und je 20 ccm Wasser und Alkohol eine halbe Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Man erhält derbe, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 148°.

0,1388 g gaben 0,2659 CO_2 und 0,0590 H_2O.
0,1133 g „ 26,65 ccm Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{10}N_4S$	Gef.
C	52 39	52,25
H	4,89	4,72
N	27,16	27,24

Digitized by Google

Gibt man zu einer Lösung von 2 g dieses Stoffes in 11 g Pyridin 2 g Benzoylchlorid, erhitzt man diese Lösung zum Sieden und gießt sie nach dem Erkalten in Wasser, so erhält man *1-Phenyl-3-benzoylamino-5-methylthio-1,2,4-triazol*, weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 141,5°. Denselben Stoff erhält man durch vorsichtiges Methylieren des *1-Phenyl-3-benzoylamino-5-thio-1,2,4-triazols* vom Schmelzp. 267°, welcher von Fromm und Sturm[1]) beschrieben worden ist.

0,0855 g gaben 0,1929 CO_2 und 0,0382 H_2O.
0,1102 g „ 17,7 ccm Stickgas bei 21° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_4S$	Gef.
C	61,90	61,53
H	4,55	4,99
N	18,06	18,13

Erhitzt man jedoch Phenylaminomethylthiotriazol mit Benzoylchlorid bis zur Salzsäureentwicklung und schüttelt nachher das Produkt der Reaktion mit Natronlauge, so erhält man ein *Dibenzoyl-1-phenyl-3-amino-5-methylthio-1,2,4-triazol*, weiße Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzpunkt 152°.

0,1290 g gaben 0,3177 CO_2 und 0,0546 H_2O.
0,1112 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 24° und 744 mm Druck.
0,1603 g „ 0,0918 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2N_4S$	Gef.
C	66,64	67,17
H	4,38	4,73
N	13,52	13,35
S	7,74	7,87

Gemeinsam mit *Karl Briegleb* und *Erich Föhrenbach.*

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Persulfocyansäure.

50 g (2 Äquiv.) trockne pulverisierte Persulfocyansäure werden mit wenig Wasser aufgeschwemmt und unter

[1]) Diese Annalen **394**, 274 (1912).

Digitized by Google

mäßiger Kühlung mit 25 g Hydrazinhydrat (3 Äquiv.) in kleinen Mengen versetzt. Je weniger Wasser zur Aufschwemmung verwendet worden ist, um so mehr muß gekühlt werden. Es entwickeln sich Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und Schwefel scheidet sich ab. Man läßt am besten einige Tage stehen, während welcher sich 10—12 g warzenförmiger Krystalle vom *Hydrozinsalz des 3,5-Dithio-1,2,4-triazols*, $C_2H_7N_5S_2$, abscheiden. Von diesen gießt man die Mutterlauge samt dem darin schwimmenden Schwefel ab und dampft auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches ein. Wird nun heiß filtriert, so scheiden sich beim Erkalten 4—5 g weißer Krystalle des *3,5-Aminothio-1,2,4-triazols*, $C_2H_4N_4S$, ab. Die eingeengte Mutterlauge ergibt eine weitere Krystallisation eines weniger reinen Hydrazinsalzes des Dithiotriazols.

3,5-Aminothio-1,2,4-triazol XXIII.

Kleine weiße Nadeln aus Wasser oder verdünnten Mineralsäuren, wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln, löslich in alkalischen Mitteln, schmilzt bei 298° unter Zersetzung. Der Stoff löst sich spielend in Hydrazinhydrat, fällt aber beim Eindampfen der Lösung wieder in freiem Zustande aus. Mit Bleioxydnatron erhält man den charakteristischen gelben Niederschlag des Bleimercaptides. Mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt.

0,1402 g gaben 0,1121 CO_2 und 0,0477 H_2O.
0,1528 g „ 0,1202 CO_2 „ 0,0438 H_2O.
0,1137 g „ 50,0 ccm Stickgas bei 22° und 743 mm Druck.
0,1180 g „ 51,4 ccm Stickgas „ 20° „ 740 mm Druck.
0,1613 g „ 0,3130 $BaSO_4$.
0,1356 g „ 0,2744 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_2H_4N_4S$	Gef.	
C	20,7	21,8	21,4
H	3,47	3,8	3,2
N	48,24	48,39	48,28
S	27,6	26,7	27,8

Digitized by Google

Hydrazinsalz des 3,5-Dithio-1,2,4-triazols.

Warzenförmig angeordnete Krystalle aus Wasser, welche bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Aus gesättigten, wäßrigen Lösungen schlagen Salz- bzw. Schwefelsäure Hydrazinchlorhydrat oder -sulfat nieder. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd erhält man eine Abscheidung von gelbem Benzalazin, Schmelzpunkt 93°, und eine Lösung des freien Dithiotriazols. Das Hydrazinsalz ist in den organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0,1599 g gaben 0,0942 CO_2 und 0,0680 H_2O.
0,1029 g „ 38,8 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.
0,1194 g „ 45,3 ccm Stickgas „ 21° „ 746 mm Druck
0,1180 g „ 0,3170 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_2H_7N_5S_2$	Gef.	
C	14,55	16,05	
H	4,27	4,75	
N	42,39	42,3	42,2
S	38,79	38,55	

3,5-Dithio-1,2,4-triazol XXII.

Man schüttelt 5 g Hydrazinsalz mit 7 g Benzaldehyd und etwas Wasser bis zur Abscheidung des Benzalazins, filtriert ab, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus wenig Wasser um. Getrocknet wird im Exsiccator, da sich die freie Säure bereits bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzt. Der Stoff schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 196°, färbt blaues Lackmuspapier rot und entfärbt es dann, reduziert Jodlösung, Eisenchlorid und Ferricyankalium und löst sich leicht in Alkohol und Wasser.

0,1058 g gaben 31,1 ccm Stickgas bei 25° und 738 mm Druck.
0,1306 g „ 37,8 ccm Stickgas „ 17° „ 723 mm Druck.
0,1360 g „ 0,4882 $BaSO_4$.
0,1003 g „ 0,3486 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_2H_2N_2S_2$	Gef.	
N	31,6	31,7	31,8
S	48,1	49,3	47,8

Digitized by Google

Mit Bleiacetat bildet das Dithiotriazol ein charakteristisch gelbes Bleisalz XXXII, welches in allen Mitteln so wenig löslich ist, daß es ungereinigt analysiert werden mußte. Daher stimmt der Wert nicht genau, beweist aber immerhin, daß ein Atom Blei von einem Molekül Dithiotriazol gebunden worden ist.

0,3102 g Bleisalz gaben 0,2635 $PbSO_4$.

	Ber. für $C_2HN_3S_2Pb$	Gef.
Pb	61,24	58,03

3,5-Dithion-1,2,4-tribenzoyl-1,2,4-triazolidin XXV.

Aus dem Dithiotriazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Das Benzoat wird mit Äther gewaschen und aus Aceton krystallisiert, Schmelzp. 171°.

0,1028 g gaben 0,1056 $BaSO_4$.
0,0982 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_3N_3S_2$	Gef.
N	9,44	9,67
S	14,38	14,11

2,4-Dibenzoyl-3-thion-5-imino-1,2,4-triazolidin XXIV.

Aus Aminothiotriazol XXIII durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Gelbliche Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 178°.

0,0956 g gaben 0,0697 $BaSO_4$.
0,1004 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_4S$	Gef.
N	17,28	17,32
S	9,88	10,01

3,5-Dibenzyldithio-1,2,4-triazol XXVI.

Das Hydrazinsalz des Dithiotriazols wird mit 2 Äquiv. Ätznatron, 2 Äquiv. Benzylchlorid, sehr wenig Wasser und wenig Alkohol in Lösung gebracht und kurz erwärmt. Die Reaktion geht mit eigner Wärmeentwicklung vor

Digitized by Google

sich und wird schließlich durch kurzes Aufkochen beendigt. Bessere Ausbeuten wurden noch erzielt, wenn statt des Ätznatrons Natriumalkoholat verwendet wurde. Der neue Stoff krystallisiert aus dem erkaltenden Reaktionsprodukt aus, kann auch gewonnen werden, indem man Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid mit Wasserdampf abdestilliert. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol oder Benzol und schmilzt bei 112°.

0,1752 g gaben 0,3960 CO_2 und 0,0815 H_2O.
0,1086 g „ 0,1618 $BaSO_4$.
0,1032 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 15° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3S_2$	Gef.
C	61,34	61,64
H	4,79	5,20
N	13,42	13,44
S	20,55	20,57

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Tribenzoat XXV mit 5 Äquiv. Natronlauge und 2 Äquiv. Benzylchlorid unter Rückfluß kocht.

Durch die Benzylierung sind die sauren Eigenschaften des Dithiotriazols zum Verschwinden gebracht worden und es bleiben nur noch die basischen Eigenschaften übrig. Daher erhält man auch beim Kochen des Dibenzylderivates mit konz. Salzsäure ein Chlorhydrat, welches in Wasser und Salzsäure nicht löslich ist, sich aber in Alkohol unter Dissoziation löst. Das Salz zersetzt sich von 148° ab und schmilzt bei 157°.

0,1630 g gaben 0,0676 AgCl.
0,1502 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_3S_2Cl$	Gef.
N	12,13	11,75
Cl	10,17	10,17

Wird das Dibenzylderivat mit HCl im Rohre erhitzt, so zersetzt es sich; es ist indessen nicht gelungen, wohl charakterisierte Zersetzungsprodukte zu fassen.

Digitized by Google

3,5-Dibenzyldithio-4-benzoyl-1,2,4-triazol XXVII.

Aus Dibenzyldithiotriazol XXVI mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach Schotten-Baumann. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 91°.

0,0950 g gaben 0,2293 CO_2 und 0,0460 H_2O.
0,0858 g „ 0,2041 CO_2 „ 0,0410 H_2O.
0,1148 g „ 0,1284 $BaSO_4$.
0,0693 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 11° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{19}ON_3S_2$	Gef.	
C	66,19	65,25	65,83
H	4,56	5,30	5,42
N	10,07	10,50	
S	15,35	15,36	

Dithiotriazoldisulfid.

Das Dithiotriazol wird in salzsaurer, wäßriger Lösung von Eisenchlorid oxydiert und liefert ein in allen Mitteln unlösliches Disulfid, welches nur von Alkalien unter Zerfall gelöst wird. Das Disulfid wird Gegenstand weiterer Studien sein müssen; bisher ist es nicht gelungen, es zu reinigen und so gut stimmende Analysen zu erhalten. Versuche, das Dithiotriazol zu methylieren, führten bis jetzt auch noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen, besonders weil die Reaktion mit Jodmethyl langes Kochen in alkalischer Lösung erfordert und weil das Dithiotriazol unter diesen Bedingungen selbst zersetzt wird.

Gemeinsam mit *Erich Föhrenbach.*

3-Thio-5-amino-4,1,2-thiodiazol XXVIII.

Hydrazodicarbondithioamid wird nach Freund, Wischewianski und Imgart[1]) dargestellt und mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 946, 948 (1895); 29, 2500 (1896).

Digitized by Google

konz. Salzsäure gekocht. Das schwerer lösliche Produkt der Reaktion ist der Stoff, welchen Freund und seine Mitarbeiter als *Thiourazol* angesprochen haben. Er soll nach Freund bei 240—245° schmelzen, zersetzt sich aber wohl etwas früher, nämlich bei 228 bis 235°.

0,1069 g gaben 31,4 ccm Stickgas bei 28° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_2H_3N_5S_2$	Gef.
N	31,58	31,29

Auch dieser Stoff hat in der tautomeren Form eine Sulfhydrylgruppe, aber nur *eine* und liefert daher ein entsprechendes Bleisalz XXXIII mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung. Dieses Salz läßt sich durch Umkrystallisieren aus Essigsäure reinigen.

0,1246 g gaben 0,0798 $PbSO_4$.

	Ber. für $C_4H_4N_6S_2Pb$	Gef.
Pb	43,95	43,75

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 160° wird das Thioaminothiodiazol unter Abspaltung von Hydrazinchlorhydrat zerlegt. Das Hydrazinhydrat wurde hier in Gestalt von Benzalazin, Schmelzp. 91°, nachgewiesen.

3,5-Diamino-4,1,2-thiodiazol XXXIV.

Der leichter lösliche Stoff, welcher bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazodicarbondithioamid entsteht, schmilzt nach Freund und Imgart bei 221°, nach unseren Beobachtungen bei 210°. Dieser Stoff bildet mit Bleiacetat weder in essigsaurer noch in alkalischer Lösung ein gelbes Bleisalz, kann demnach keine Sulfhydrylgruppe enthalten oder bilden und auch nicht der von Freund und seinen Mitarbeitern angenommenen Formel entsprechen. Die Spaltung mit HCl im Rohre lieferte bisher unklare Ergebnisse.

Digitized by Google

3-Thion-5-amino-5,2-dibenzoyl-4,1,2-thiodiazolin XXIX.

Aus Thioaminothiodiazol XXVIII durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 224°.

0,1622 g gaben 0,3374 CO_2 und 0,0568 H_2O.
0,1679 g „ 0,2283 $BaSO_4$.
0,1287 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$	Gef.
C	56,30	56,73
H	3,23	3,91
N	12,42	12,03
S	18,77	18,78

Thiobenzyl-ψ-semicarbazinocarbonsäurethiobenzylester XXX.

4 g Atznatron in wenig Alkohol werden mit 12 g Benzylchlorid und 6 g Thioaminothiodiazol XXVIII einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Es entsteht ein in Alkohol schwer lösliches Öl, welches erstarrt und gelbe, palmblätterartige Krystalle, Schmelzp. 193°, aus Alkohol liefert. Hier sind nicht nur zwei Benzylgruppen, sondern auch ein Molekül Wasser eingetreten.

0,1385 g gaben 0,2945 CO_2 und 0,0685 H_2O.
0,1349 g „ 0,1875 $BaSO_4$.
0,1109 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 24° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}ON_3S_2$	Gef.
C	58,01	57,99
H	5,14	5,53
N	12,69	12,18
S	19,33	19,12

Anhydrobenzoat $C_{23}H_{19}ON_3S_2$, XXXI.

Beim Benzoylieren der eben beschriebenen Verbindung nach Schotten-Baumann tritt eine Benzoylgruppe ein, aber auch ein Molekül Wasser wieder aus. Hellgelbe, nadelförmige Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 123°, beständig gegen kochendes Alkali.

Digitized by Google

0,1148 g gaben 0,2781 CO_2 und 0,0526 H_2O.
0,0936 g „ 0,1050 $BaSO_4$.
0,1258 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{19}ON_3S_2$	Gef.
C	66,19	66,06
H	4,56	5,12
N	10,07	9,92
S	15,35	15,41

Dieselbe Verbindung entsteht aus Thionaminodibenzoylthiodiazolin XXIX durch Kochen mit Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge. Dabei wird eine Benzoylgruppe und ein Mol. Wasser abgespalten und zwei Benzylreste treten an die Schwefelatome.

0,1092 g gaben 0,2665 CO_2 und 0,0499 H_2O.
0,1197 g „ 0,2931 CO_2 „ 0,0504 H_2O.
0,1127 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{19}ON_3S_2$	Gef.	
C	66,19	66,56	66,78
H	4,55	5,11	4,72
N	10,07	10,15	

Nachschrift.

Nach Abschluß und Niederschrift der vorstehenden Arbeit wurde noch gefunden, daß M. Busch und Hans Lotz (Journ. f. pr. Chem. **90**, 257) sich bereits mit der Konstitution der Stoffe beschäftigt haben, welche Freund und Imgart aus Hydrazodithiodicarbonamid erhalten haben. Busch und Lotz haben die Konstitution richtig als die der Thiodiazole XXVIII und XXXIV erkannt.

Digitized by Google

Berichtigungen

zu der Abhandlung von E. Bamberger (Band 424):

Seite 235, Note 1. „S. 282 Gleichung 1“ (statt S. 283); siehe auch S. 293, beide Gleichungen.

Seite 282, Note 1. Es ist hinzuzufügen: „235, Gleichung 2^{a}.

Seite 293, Note 6. Statt „280, Gleichung 1“ ist zu setzen: „282, Gleichung 1; S. auch 235, Gleichung 2“.

Seite 258. In der Überschrift ist über dem N zu setzen (statt 5) 6.

Seite 305. Die Fußnoten 1 und 2 sind zu vertauschen.

Geschlossen am 10. Dezember 1921.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google